

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Antonia Giacobi, Andrija Hanžek, Dario Klarić

UVEĆANJE SUŠIONIKA S FLUIDIZIRANIM SLOJEM

Zagreb, 2014.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo pod vodstvom dr.sc. Aleksandre Sander, red.prof. i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2013/2014.

POPIS SIMBOLA

Simboli

A	– površina, m^2
c	– konstanta za BET metodu, -
$c_{p,sm}$	– specifični toplinski kapacitet suhog materijala, $kJ/kg\ K$
C_1, C_2	– konstante za procjenu minimalne brzine fluidizacije, -
D	– promjer kolone, m
d	– promjer čestica, m
D_{eff}	– efektivni koeficijent difuzije, m^2/s
g	– gravitacijsko ubrzanje, m/s^2
H, L	– visina sloja čestica, m
H_i	– entalpija, kJ
H/D	– omjer visine sloja čestica i promjera kolone, m/m
k, K	– parametar Lewis, Page i OWHR modela, -
k_m	– koeficijent prijenosa tvari, m/s
L_{fs}	– visina fluidiziranog sloja čestica, m
m	– masa, kg
\dot{M}_v	– maseni tok vode, kg/s
n	– parametar Lewis i OWHR modela, -
p	– tlak, Pa
Δp_{fs}	– pad tlaka kroz fluidizirani sloj, Pa
$Q_3(d_p)$	– kumulativni udio pora promjera manjih od d_p , -
R, r	– radijus, m
R	– faktor uvećanja, -
S_g, S_{BET}	– specifična površina, specifična površina dobivena BET metodom, m^2/g
T	– temperatura, $^{\circ}C$
v	– brzina strujanja zraka, m/s
V	– volumen, m^3
V_m	– volumen dušika potreban da popuni monosloj, m^3
X	– sadržaj vlage materijala, kg_v/kg_{sm}
x_{St}	– Stokesov promjer čestica, m
x	– karakteristična dimenzija, m
Y	– sadržaj vlage zraka, kg_v/kg_{sz}

Grčka slova

α	– koeficijent prijenosa topline, $W/m^2\ K$
α_{BET}	– površina poprečnog presjeka molekule dušika, m^2
ε	– poroznost, -
ε_L	– poroznost rahlo pakovanog sloja, -
ε_S	– poroznost gusto pakovanog sloja, -
η	– dinamička viskoznost, $Pa\ s$
λ	– koeficijent toplinske vodljivosti, $W/m\ K$

- μ – kinematička viskoznost, m^2/s
- ρ – gustoća, kg/m^3
- σ – standardna devijacija
- φ – sferičnost čestice, -
- ψ – neostvarena promjena sadržaja vlage -

Bezdimenzijske značajke

$Bi = \frac{k_m \cdot d}{D_{ef}}$	Biotova značajka
$Fr = \frac{v^2}{x \cdot g}$	Froudova značajka
$Re = \frac{v \cdot d \cdot \rho}{\eta}$	Reynoldsova značajka
$Sh = \frac{k_m \cdot d}{D}$	Sherwoodova značajka

Indeksi

- č – čestica
- eq – ravnotežno
- fs – fluidizirani sloj
- kon – konačno
- kr , c – kritično
- max – maksimalno
- mf – pri uvjetima minimalne fluidizacije
- min – minimalno
- p – pora
- sm – suhi materijal
- sr – srednje
- sz – suhi zrak
- t – taloženje
- v – voda
- z – zrak
- zas – zasićeno
- 0 – početno

Skraćenice

- av – srednja vrijednost
- BET – Brunauer, Emmett i Teller
- EDS – elementarna analiza
- OWHR – model Overhults, White, Hamilton i Rossa
- RVČ – raspodjela veličina čestica
- RVP – raspodjela veličina pora
- SEM – pretražni elektronski mikroskop
- XRD – difrakcija rendgenskih zraka

Sadržaj rada:

1. Uvod	1
2. Teorijski dio	3
2.1. Sušenje	3
2.1.1. Bilanca tvari i topline	3
2.2. Fluidizacija	5
2.2.1. Klasifikacija praškastih materijala	6
2.2.2. Primjena fluidizacije	8
2.2.3. Sušenje u fluidiziranom sloju	9
2.2.4. Definiranje radnog područja brzina strujanja zraka	11
2.3. Kinetika sušenja	13
2.3.1. Matematičko modeliranje kinetike sušenja	14
2.3.2. Procjena ukupnog koeficijenta prijenosa tvari	16
2.4. Prenosjenje rezultata u veće mjerilo	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	19
3.1. Svrha	19
3.2. Opis aparature	19
3.3. Materijal	20
3.4. Uvjeti provedbe procesa	20
3.5. Karakterizacija materijala	21
3.5.1. Rendgenska difrakcija	21
3.5.2. Mjerenje gustoće uzoraka	21
3.5.3. Tvrdća	22
3.5.4. Određivanje specifične površine i raspodjele veličina pora	23
3.5.5. Određivanje poroznosti čvrstih čestica	25
3.5.6. Morfologija čestica i elementarna analiza	25
3.6. Metodika proračuna	26
3.6.1. Psihometrijska metoda	26
4. Rezultati	29
4.2. Karakterizacija materijala	29
4.2. Definiranje radnog područja	35
4.3. Kinetičke krivulje sušenja	38

4.4. Matematičko modeliranje procesa sušenja.....	42
4.5. Procjena ukupnog koeficijenta prijenosa tvari	47
4.6. Prenošenje rezultata u veće mjerilo.....	50
5. RASPRAVA.....	51
6. Zaključci.....	57
7. LITERATURA.....	58
Sažetak	60
Summary	61
Prilog.....	62

1. Uvod

Procesi koji se provode u fluidiziranom sloju u velikoj se mjeri koriste u industriji. Sušenje u fluidiziranom sloju čest je proces za sušenje čestičnih materijala [1]. Tijekom sušenja odvijaju se istovremeno procesi prijenosa količine gibanja, topline i tvari. Složena hidrodinamika procesa sušenja u fluidiziranom sloju u velikoj mjeri otežava prenošenje rezultata iz laboratorijskog u veće mjerilo (poluindustrijsko i industrijsko) [2]. Ne postoji jedinstveno pravilo uvećanja i uglavnom se svodi na provođenje velikog broja eksperimenata u uređajima različitih veličina i definiraju uvjeti u kojima se dobiva željeni rezultat. Dakle, uvećanje procesa sušenja, općenito, kao i sušenja u fluidiziranom sloju u velikoj se mjeri oslanja na eksperimentalna istraživanja i iskustvena pravila, a dobiveni su rezultati direktno povezani i primjenljivi na istraživani sustav i odgovarajuće radne uvjete.

U kemijskom inženjerstvu za predviđanje vladanja procesa u većem mjerilu uglavnom se eksperimentalna istraživanja provode u laboratorijskom mjerilu. Na taj se način stječe potrebno znanje o procesu te se uz primjenu pravila sličnosti dolazi do bezdimenzijskih značajki i simpleksa koji se u svim mjerilima moraju održavati konstantnim. Međutim postoje procesi kod kojih se izvedena pravila uvećanja ne mogu primijeniti, jer geometrijska sličnost ne osigurava dinamičku, toplinsku i koncentracijsku sličnost. Sušenje je proces na koji utječe velik broj parametara pa nije moguće provesti dimenzijsku analizu koja bi rezultirala korelacijskom jednadžbom, odnosno pravilom uvećanja. Zbog složenog višefaznog strujanja, hidrodinamika je vrlo kompleksna pa se uobičajena pravila uvećanja ne mogu primijeniti. Režimi strujanja nisu isti u svim mjerilima, zbog čega su različiti i režimi fluidizacije [3]. To drugim riječima znači da će i minimalna brzina fluidizacije iste vrste i dimenzije čestica biti različita u sušionicima različitih promjera. Literatura nudi kriterije uvećanja koji uglavnom ne sadrže član koji se odnosi na geometrijske karakteristike sušionika, odnosno faktor uvećanja, R . Novija istraživanja se čak osnivaju na teoriji kaosa, zbog kaotičnog gibanja čestica u fluidiziranom sloju [4]. Za definiranje kriterija uvećanja sušionika s fluidiziranom sloju neophodno je poznavanje utjecaja uvjeta provedbe procesa na kinetiku sušenja, što uključuje provođenje velikog broja eksperimenata i matematičko modeliranje kinetike sušenja. Dakle, potrebno je istražiti utjecaj brzine strujanja zraka, temperature i relativne vlažnosti zraka te visine sloja čestica na kinetiku i parametre matematičkog modela. Provođenjem eksperimenata u više (dva ili tri) geometrijski sličnih uređaja u laboratorijskom mjerilu dobiva se pouzdaniji kriterij uvećanja.

U ovom je radu istraživana utjecaj uvjeta provedbe procesa na kinetiku sušenja sferičnih čestica katalizatora različitih veličinskih frakcija. Mjerenja su provedena u dva geometrijski slična sušionika različitih promjera u svrhu definiranja kriterija uvećanja. Eksperimentalni su podaci aproksimirani odabranim matematičkim modelima te je analiziran utjecaj uvjeta provedbe procesa i veličine sušionika na parametre matematičkih modela. Na taj je način omogućeno predviđanje minimalne brzine fluidizacije i kinetičke krivulje sušenja u većem mjerilu.

2. Teorijski dio

2.1. Sušenje

Sušenje je toplinski proces uklanjanja vlage iz vlažnog materijala dovođenjem topline u svrhu dobivanja suhog čvrstog proizvoda. Materijal s određenim postotkom vlage te zagrijani zrak, koji donosi toplinu, ulaze u sušionik. Dolazi do prijenosa tvari i topline. Što znači da iz sušionika izlazi suhi materijal i vlažni zrak. Suhi materijal je predao svoju vlagu zraku te na sebe preuzeo toplinu dok je vlažni zrak preuzeo vlagu s materijala. Sušenje je izrazito složeni proces koji se koristi u mnogim industrijskim granama. Za vrijeme sušenja dolazi do već spomenutih prijenosa tvari (do površine materijala i isparavanje u okolinu) i prijenosa topline (isparavanje površinske vlage i zagrijavanje materijala) te do procesa prijenosa količine gibanja (zbog strujanja zraka) i do promjene fizikalnih procesa. Zbog toga se istraživanja temelje na eksperimentalno dobivenim podacima te postavljanju raznih matematičkih modela za određene parametre. Što se ujedno povezuje i s našim zadatkom koji je između ostaloga naći odgovarajući matematički model i povezati parametre modela i prijenosna svojstva s uvjetima provedbe procesa.

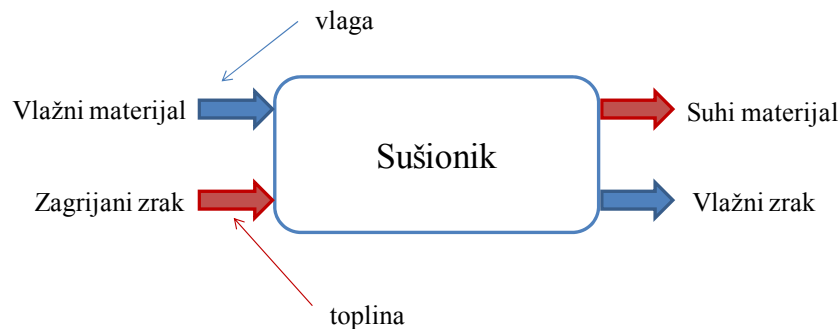
Na proces sušenja osim procesnih uvjeta utječe i sam sušionik. Kod procesnih uvjeta misli se na svojstva materijala i zraka. Kod svojstava materijala važni su nam poroznost, oblik čestica, raspodjela veličina čestica, početni sadržaj vlage te stabilnost materijala, a kod svojstva zraka važna je temperatura i tlak zraka, vlažnost i brzina strujanja zraka. Kada govorimo o sušionicima mislimo na geometrijske karakteristike sušionika, princip rada sušionika, način dovođenja topline te stanje materijala. Pod stanje materijala podrazumijeva se to da li je materijal u fluidiziranom sloju, na pokretnoj traci ili u mirujućem sloju. Oblik rada sušionika može biti šaržni ili kontinuirani dok način dovođenja topline materijalu može biti konvekcija, kondukcija, radijacija te korištenje visokofrekventivnog magnetskog polja prilikom mikrovalnog i infracrvenog sušenja [5].

2.1.1. Bilanca tvari i topline

Osnovni proračun kod procesa sušenja je proračun bilance tvari i topline, potrošnja zraka te potrošnja energije i metoda uštede energije.

Bilanca tvari za bilo koji sušionik polazi od dvije pretpostavke. Prva pretpostavka je da se koristi potpuno izolirani proces, adijabatski proces, što znači da za vrijeme rada nema gubitaka. Druga pretpostavka je da nema odnošenja materijala sa zrakom. Što znači da su

maseni protoci suhog materijala i suhog zraka isti na ulazu i na izlazu iz sušionika. Shematski prikaz sušionika s ulaznim i izlaznim strujama prikazan je na slici 1.



Slika 1. Shematski prikaz sušionika

Masa vlage koju materijal izgubi tijekom sušenja jednaka je masi vlage koju je zrak na sebe tijekom sušenja primio. Što se vidi iz jednadžbe (1) koja vrijedi za stacionarno stanje.

$$X_0 \cdot m_{sm} + Y_0 \cdot m_{sz} = X_{kon} \cdot m_{sm} + Y_{kon} \cdot m_{sz} \quad (1)$$

Iz toga se dalje može izračunati brzina isparavanja vode bilo gravimetrijski, preko mase suhoga materijala ili psihrometrijski, preko stanja suhoga zraka.

$$m_v = m_{sm} \cdot (X_0 - X_{kon}) = m_{sz} \cdot (Y_{kon} - Y_0) \quad (2)$$

Bilanca topline određena je ulazom i izlazom materijala i zraka tokom procesa sušenja, koji su jednaki, što znači da je korišteni sustav stacionaran. U sustav ulazi suhi materijal s određenim početnim sadržajem vlage te pripadajuća mu entalpija i suhi zrak, s određenom početnom apsolutnu vlažnosti. Dok iz sustava izlazi suhi materijal i zrak s konačnim sadržajima vlage i konačnom apsolutnom vlažnošću zraka.

Koliko topline je potrošeno na zagrijavanje materijala i isparavanje vode toliko je topline moralo biti dovedeno zrakom.

$$m_{sm} \cdot \left[(H_{sm})_0 + X_0 \cdot (H_{vode})_0 - (H_{sm})_{kon} - X_{kon} \cdot (H_{vlage})_{kon} \right] = m_{sz} \cdot \left[(H_{sz})_0 + Y_0 \cdot (H_{vode})_0 - (H_{sz})_{kon} - Y_{kon} \cdot (H_{vlage})_{kon} \right] \quad (3)$$

Za sustav voda – zrak - vlažni materijal može se pisati:

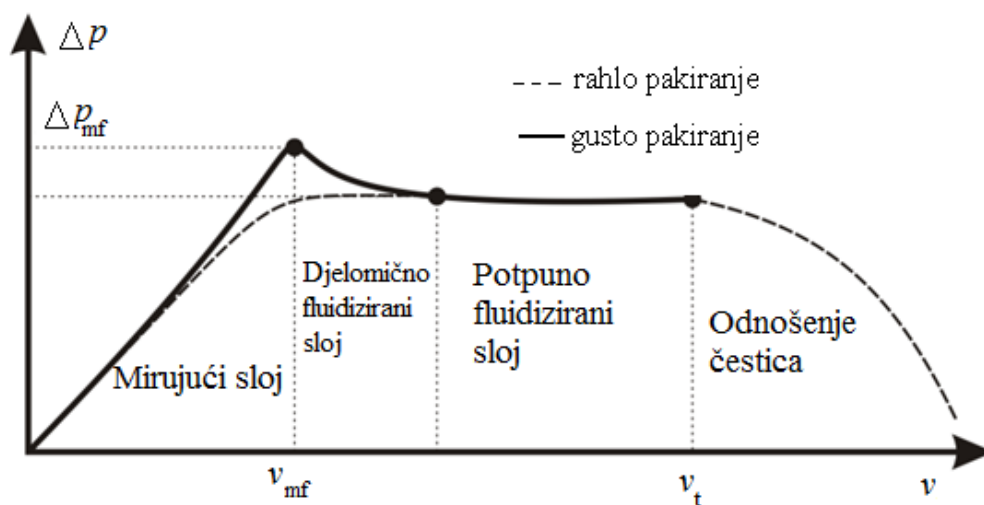
$$m_{sm} \cdot [c_{p,sm} \cdot (T_{sm} - T_0) + X_{kon} \cdot (H_{vode})_{kon} - X_0 \cdot (H_{vode})_0] = m_{sz} \cdot [c_{p,z} \cdot (T_{z0} - T_{zkon}) + Y_0 \cdot (H_{vode})_0 - Y_{kon} \cdot (H_{vode})_{kon}] \quad (4)$$

Kombinacijom bilanci tvari i bilance topline dolazi se do izraza koji omogućuje dobivanje količine topline potrebne za proces, samo pomoću stanja zraka, tj. njegove početne i konačne temperature:

$$Q = m_{sm} \cdot \left\{ c_{p,sm} \cdot (T_{sm} - T_0) + X_0 \cdot c_{p,vode} \cdot (T_v - T_0) + X_{kon} \cdot c_{p,vode} \cdot (T_{kon} - T_v) + (X_0 - X_{kon}) \cdot [\lambda_{T_v} + c_{p,vode(g)} \cdot (T_{kon} - T_v)] \right\} = m_{sz} \cdot \left\{ c_{p,z} + Y_0 \cdot c_{p,vode(g)} \right\} \cdot (T_{z0} - T_{zkon}) \quad (5)$$

2.2. Fluidizacija

Fluidizacija je operacija kojom se sloj čvrstih čestica prevodi u pseudohomogeni sustav i takvim održava. Takav sustav karakterizira ponašanje smjese kao fluida, te intenzivno miješanje čestica unutar sloja kao i njihovo miješanje sa sredstvom za fluidizaciju (kapljevinom ili plinom).



Slika 2. Dijagram pada tlaka fluidizacije

Sloj čestica prevodi se u fluidizirano stanje kada se sila otpora izjednači s težinom čestica:

$$\Delta p_{fs} \cdot A = A \cdot L_{fs} \cdot (1 - \varepsilon_{fs}) \cdot g \quad (6)$$

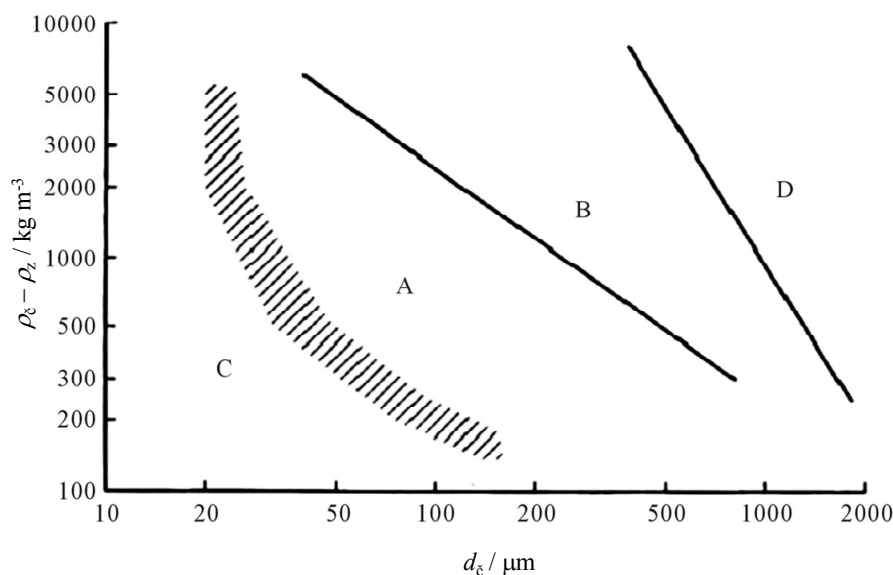
Pritom se sloj čestica počinje ekspanirati jer se čestice u njemu počinju pregrupirati kako bi pružale što manji otpor strujanju fluida. Kao što se vidi na slici 2. ostvaruju se dvije vrste pakovanja: gusto (ε_S), pri povećanju površinske brzine i rahlo (ε_L). Ako brzina i dalje raste pojedine čestice se razdvajaju i počinju lebdjeti u fluidu. Daljnje povećanje strujanja fluida uzrokuje daljnje razdvajanje čestica pri čemu je pad tlaka u sloju konstantan [6].

Prijelaz u stanje fluidizacije pri minimalnoj brzini određen je ravnotežom pada tlaka fluidizacije i pada tlaka u poroznom sloju. Pri laminarnom strujanju kroz sloj sitnih čestica ($Re < 20$) uzima se u obzir samo prvi član Ergunove jednačbe, pa je minimalna brzina kod koje počinje fluidizacija:

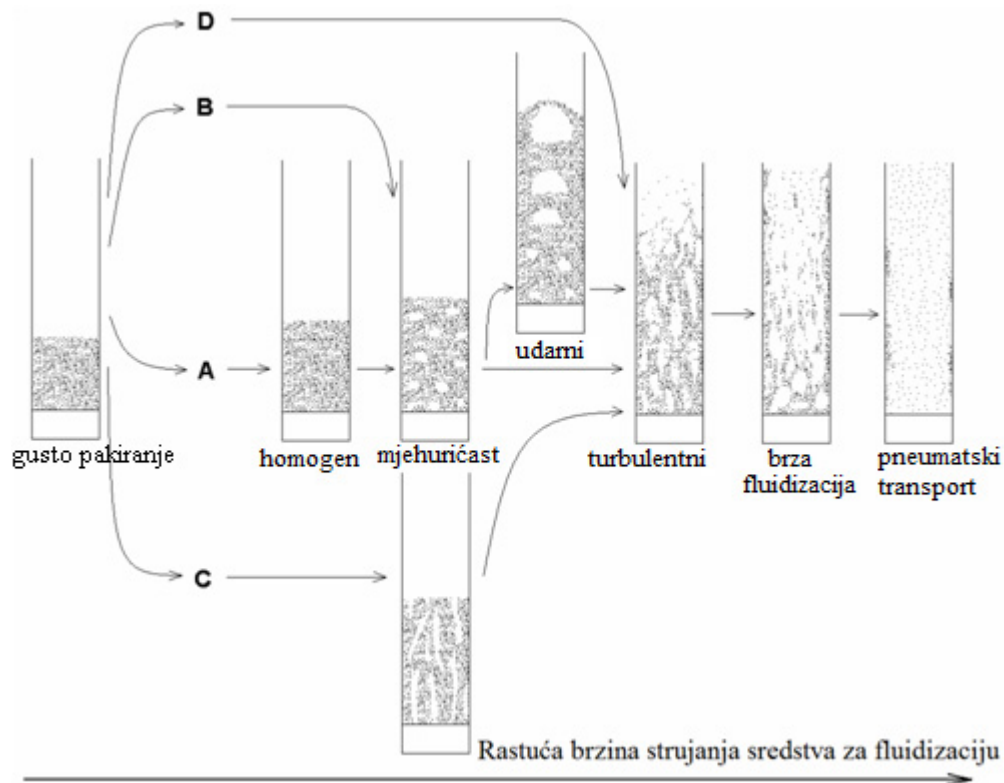
$$v_{mf} = \frac{1}{150} \frac{(\rho_d - \rho_f) x_{ST}^2 g}{\eta} \frac{\varepsilon_{mf}^3}{1 - \varepsilon_{mf}} \quad (7)$$

2.2.1. Klasifikacija praškastih materijala

Ponašanje krutih čestica fluidiziranih plinom prema Geldartu [7] spada u četiri jasno prepoznatljive grupe, koje karakterizira razlika gustoća ($\rho_s - \rho_f$) i srednja veličina čestica, slika 3.



Slika 3. Geldartova klasifikacija praškastih materijala



Slika 4. Režimi fluidizacije

Materijali grupe A su prašci male gustoće (manje od približno $1,4 \text{ g/cm}^3$) i/ili male srednje veličine ($20\text{-}100\mu\text{m}$). U tu grupu spada većina komercijalnih katalizatora za reaktore s fluidiziranim slojem. Tipičan primjer je katalizator za katalitički krekning nafte.

Fluidizirani slojevi ove grupe znatno se ekspaniraju prije nego što počne pojavljivanje mjehurića, slika 4. Svi mjehurići se dižu brže od brzine strujanja fluida među česticama. Prosječna veličina mjehurića je manja od 4 cm. Kada je površinska brzina dovoljno velika da uzrokuje pojavu *udarnih* uvjeta. Kako se površinska brzina strujanja plina dodatno povećava *udarno* strujanje, razvija se turbulentni režim.

Grupa B sadrži većinu materijala srednje veličine i gustoća u rasponu $40\mu\text{m} < d < 500\mu\text{m}, 4 \text{ g/cm}^3 > \rho > 1,4 \text{ g/cm}^3$. Pijesak je tipičan primjer materijala koji spada u grupu B. U suprotnosti od grupe A, formiranje mjehurića počinje pri ili samo malo iznad minimalne brzine fluidizacije. Ekspanzija sloja je malena i sloj se smanji veoma brzo nakon što je dobava plina prekinuta. Veličina mjehurića se linearno povećava s eksces brzinom strujanja plina ($v - v_{mf}$) i koalescencija je dominantni fenomen. Kada se uspoređuju veličine mjehurića pri istim debljinama sloja i eksces brzinom, veličine mjehurića su neovisne o srednjoj veličini čestica i raspodjeli veličina čestica. Kada brzina strujanja postane dovoljno

velika počinje udarno strujanje koje se ne razbija u turbulentno ni pri višim brzinama strujanja plina.

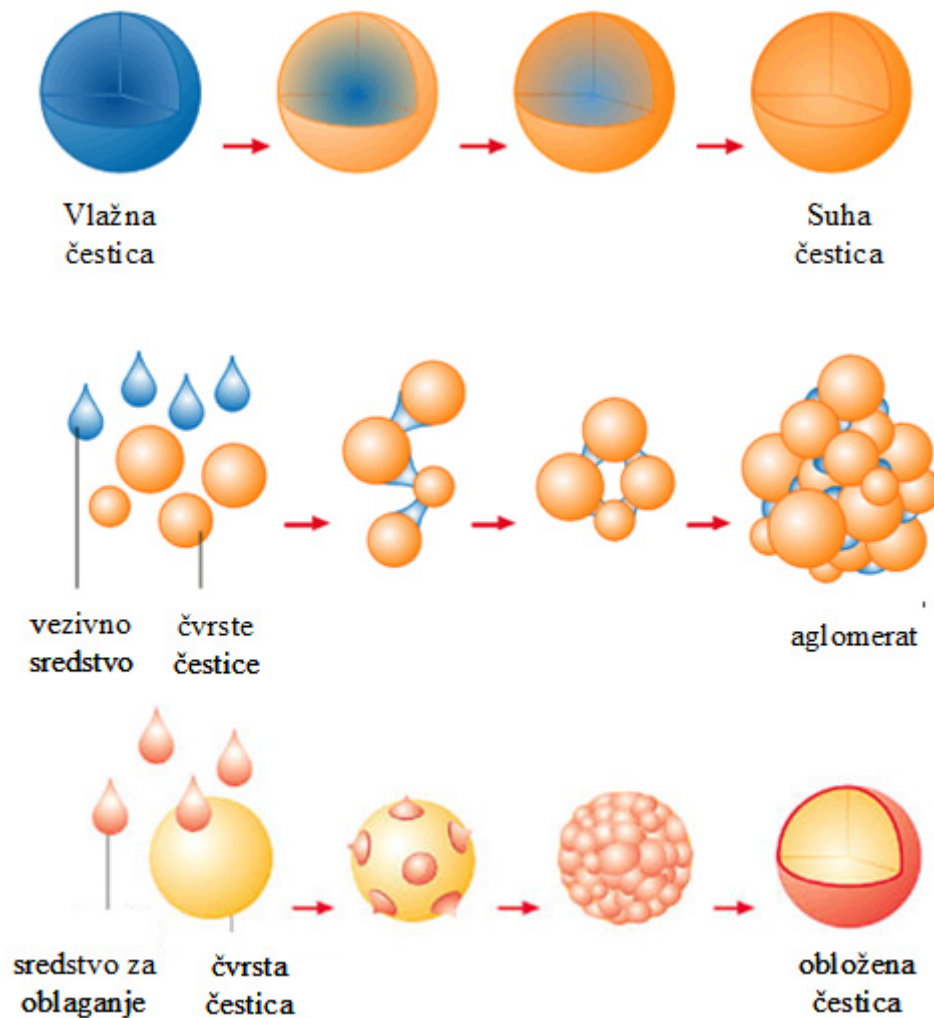
Grupa C sadrži praške koji su kohezivni. Homogena i mjehuričasta fluidizacija takvih prašaka je izuzetno teška. Prašak se podiže kao čep s kanalima malih promjera koji se protežu od dna sloja do površine sloja kroz koje plin struji. Takvo ponašanje proizlazi iz činjenice da su međučestične sile vezanja veće od sila koje plin može narinuti na njih. Tako snažne veze su često posljedica veoma malene veličine čestica, snažnog elektrostatskog naboja ili prisutnost veoma vlažnog ili ljepljivog materijala unutar sloja. Kao posljedica toga, miješanje čestica i prijenos tvari i topline je veoma lošiji od materijala grupe A ili B. Fluidizacija se može poboljšati ili potaknuti pomoću mehaničkih miješala unutar sloja ili vibrirajućih tijela koja razbijaju stabilne kanale.

Grupa D se odnosi na čestice velikih dimenzija i većih gustoća. Svi osim najvećih mjehurića se dižu kroz sloj sporije od međučestične brzine strujanja plina, tako da plin struji u bazu mjehurića i izlazi na vrh, pokazujući način strujanja plina koji je različit od onog za grupu A ili B. Brzina strujanja plina unutar sloja je velika, a miješanje čestica je slabo. Režim strujanja oko čestica grupe D može biti turbulentan što uzrokuje trošenje čestica i nastajanje finog praška koji se izdvaja iz sloja. Ukoliko se struja plina uvodi kroz središnje smještenu rupu, materijali grupe D se može natjerati da tvore mlazni način fluidiziranja [7].

2.2.2. Primjena fluidizacije

Kao proces kontaktiranja fluidizacija ima široku primjenu u svakom procesu u kojem je potreban intenzivni prijenos tvari i energije, kao što su procesi oblaganja, aglomeriranja, granuliranja (slika 5.) i sušenja, te u reakcijskim procesima gdje se primjenjuje praškasti katalizator u reaktorima s fluidiziranim (vrtložnim) slojem.

Kako je brzina strujanja radnog fluida određena sustavom s kojim se radi proces fluidizacije je energetski intenzivan proces jer je sav radni medij potrebno dovesti u stanje potrebno za provođenje procesa (grijanje, hlađenje, odvlaživanje...), a kako protoci često nisu mali tada su i energetske potrebe za pripremu radnog medija velike.



Slika 5. Neke primjene procesa s fluidiziranim slojem

2.2.3. Sušenje u fluidiziranom sloju

Sušionicima s fluidiziranim slojem se mogu sušiti različiti materijali. Starije izvedbe su omogućavale sušenje prašaka i granula, no novije izvedbe (sušionici s vibrirajućim elementima, mehaničkim miješanjem,...) omogućuju i sušenje muljeva, suspenzija i pasta. Tako širok raspon materijala dovodi do primjene u nizu industrija kao što su prehrambena, farmaceutska, keramička, polimerna, poljoprivredna i za obradu otpadnih muljeva, slika 6. Sušionici s fluidiziranim slojem se mogu koristiti kao zasebni sušionici, ali često se primjenjuju i kao pomoćni uređaji za dosušivanje, npr. sušionik s fluidiziranim slojem koji dodatno osuši tvar nakon njenog sušenja u sušioniku s raspršivanjem.



Slika 6. Industrijska primjena procesa s fluidiziranim slojem

Neke od prednosti korištenja sušionika s fluidiziranim slojem su:

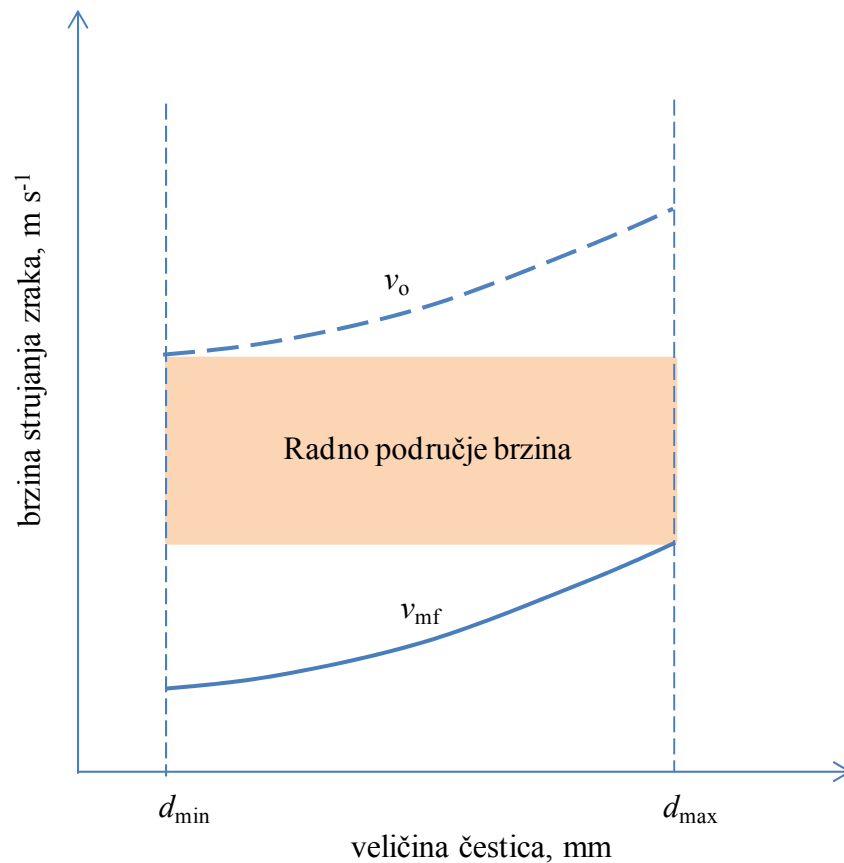
- velike brzine sušenja
- visoka toplinska efikasnost
- niži troškovi u usporedbi s rotirajućim sušionicima
- jednostavna kontrola procesa

Nedostatci primjene sušionika s fluidiziranim slojem uključuju:

- velika potrošnja energije zbog velikog pada tlaka i pripreme radnog medija
- nastanak velike količine otpadnog zraka
- mogućnost loma čestica
- nije pogodno za uklanjanje organskih otapala [8,9]

2.2.4. Definiranje radnog područja brzina strujanja zraka

Za proces sušenja u fluidiziranom sloju vrlo je bitno odrediti granične brzine strujanja zraka. Tijekom cijelog procesa sušenja sve čestice moraju biti u fluidiziranom stanju. Dakle, brzina strujanja mora biti dovoljno velika da fluidiziraju najveće mokre čestice, a da istovremeno ne dolazi do odnošenja najmanjih suhih čestica, slika 7.



Slika 7. Radno područje brzina strujanja zraka

Za procjenu minimalne brzine fluidizacije literatura nudi niz korelacijskih jednadžbi koje se zasnivaju na ovisnosti $Re_{mf} = f(Ar)$ [10]:

$$Re_{mf} = \sqrt{C_1^2 + C_2 \cdot Ar} - C_1 \quad (8)$$

Konstante u jednadžbi (8) dane su tablici 1:

Tablica 1. Konstante u jednadžbi (8)

Autori	C ₁	C ₂
Wen i Yu, 1966	33,70	0,0408
Chitester et al., 1984	28,70	0,0494
Hilal et al., 2001	13,07	0,0263

Brzina odnošenja ne može se procijeniti jer ovisi o uvjetima provedbe procesa, svojstvima čestica te geometrijskim karakteristikama čestica i sušionika. Kao jedan od kriterija uzima se da je gornja granica brzine strujanja zraka brzina taloženja čestica, pa se sušenje u fluidiziranom sloju mora provoditi u intervalu brzina većih od minimalne brzine fluidizacije i manjih od brzine taloženja. Ovisno o vrijednosti Reynoldsove i Arhimedove značajke, primijenjuju se sljedeće jednadžbe:

Laminarni režim strujanja:

$$Re_t < 0,3, \quad Ar < 32,9 \quad Re_t = \frac{Ar}{18} \quad (9)$$

Prijelazno područje:

$$0,3 < Re_t < 500, \quad 32,9 < Ar < 106520 \quad Re_t = 0,153 \cdot Ar^{0,71} \quad (10)$$

Turbulentni režim strujanja:

$$500 < Re_t < 2 \cdot 10^5, \quad Ar > 106520 \quad Re_t = 1,74 \cdot Ar^{0,5} \quad (11)$$

Izrazito turbulentno strujanje:

$$Re_t > 2 \cdot 10^5, \quad Re_t = 3,65 \cdot Ar^{0,5} \quad (12)$$

Osim navedenih brzina, bitno je i znati brzine koje ograničavaju mjehurastu, turbulentnu i izrazito brzu fluidizaciju. Donja granica turbulentnog režima fluidizacije definira se najčešće sljedećim izrazima [10]:

Cai et al., 1989:

$$Re_c = 0,57 \cdot Ar^{0,46} \quad (13)$$

Horio, 1990:

$$Re_c = 0,936 \cdot Ar^{0,472} \quad (14)$$

Gornja se granica procijenjuje korištenjem sljedećih izraza:

Canada, 1978:

$$Re_k = 1,46 \cdot Ar^{0,472} \quad (15)$$

Yerushalmi et al., 1978:

$$Re_k = 1,41 \cdot Ar^{0,56} \quad (16)$$

Perales et al., 1990:

$$Re_k = 1,95 \cdot Ar^{0,453} \quad (17)$$

2.3. Kinetika sušenja

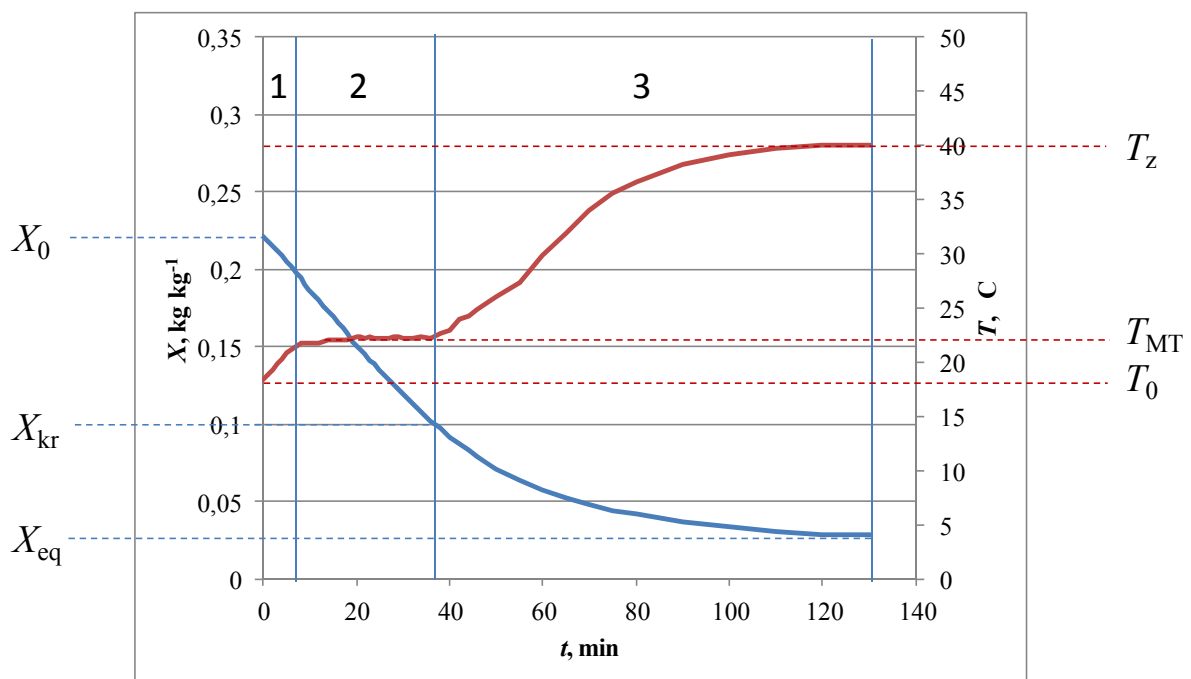
Kinetika sušenja opisuje promjenu sadržaja vlage i temperature materijala tijekom sušenja. Tijek sušenja definiran je vrstom i svojstvima materijala, vrsti prisutne vlage (slobodna, vezana), odabranim načinom i uvjetima sušenja.

Tijekom toplinskog sušenja, kada dovodimo toplinu vlažnome materijalu dva se procesa odvijaju istovremeno, prijenos tvari i prijenos topline. Brzina kojom će se materijal sušiti ovisi o brzini ta dva procesa. Toplina se do površine vlažnog materijala može dovesti iz okoline konvekcijom, kondukcijom, radijacijom ili kombinacijom tih metoda. Kroz poroznu se strukturu materijal dalje zagrijava kondukcijski.

Kinetika sušenja se može pratiti gravimetrijskom ili psihometrijskom metodom. Gravimetrijskom metodom prati se promjena mase vlažnog materijala tijekom sušenja, dok se psihometrijskom metodom prati stanje zrak mjerenjem dvije veličine, temperature i relativne vlažnosti zraka. Korištenjem jednadžbe 2, može se izračunati sadržaj vlage materijala.

Na slici 8. prikazano je kako se sadržaj vlage i temperatura materijala mijenju tijekom sušenja. Tri su osnovna perioda sušenja: period stabilizacije (1), period konstantne brzine sušenja (2) i period padajuće brzine sušenja (3). Tijekom perioda stabilizacije materijal izgubi malo vlage, a temperatura njegove površine dosegne temperaturu mokrog termometra. U tom

trenutku počinje period konstantne brzine sušenja, za koji je karakteristično da je površina materijala u potpunosti prekrivena vlagom a brzina sušenja ovisi o vanjskim uvjetima. Dokle god je brzina prijenosa vlage kroz unutrašnjost materijala dovoljno velika da se osigura neprekinut sloj vlage na površini materijala, brzina sušenja je konstantna. Pojavom prvih suhih mjesta na površini materijala započinje period padajuće brzine sušenja. Sadržaj vlage koji dijeli period konstantne i period padajuće brzine sušenja naziva se kritični sadržaj vlage materijala, X_{kr} . Sušenje traje do postizanja ravnotežnog sadržaja vlage materijala, X_{eq} , u danim uvjetima sušenja [5].



Slika 8. Kinetičke krivulje sušenja

2.3.1. Matematičko modeliranje kinetike sušenja

Da bi se poboljšao proces sušenja važno je na raspolaganju imati točne modele kojima se može opisati krivulja sušenja kod različitih uvjeta. Ovisno o primjenjivanoj jednadžbi modeli se mogu podijeliti na teoretske, poluempirijske i empirijske modele. Strogo gledano imamo dvije vrste prijenosnih fenomena, prijenos tvari i prijenos topline, koji opisuju proces sušenja. Unatoč tome za rješavanje diferencijalnih jednadžbi prijenosa tvari i topline te dobivanje njihovih numeričkih vrijednosti potrebna je upotreba računala.

Često se koriste jednostavniji modeli za opisivanje krivulje sušenja koji mogu s potrebnom točnošću opisati eksperimentalne rezultate, ali parametrima tih modela nemaju nikakvog fizikalnog značenja [11-13].

Najčešće korištene poluempirijske jednadžbe su Lewisova i Pageova. Lewisova jednadžba, često nazvana eksponencijalni zakon sušenja, pretpostavlja da je brzina sušenja proporcionalna razlici stvarnog srednjeg sadržaja vlage materijala i ravnotežne vrijednosti u danim procesnim uvjetima. Prema Lewisu se prijenos tvari tijekom sušenja može promatrati na način analogan prijenosu topline pri hlađenju čvrstog tijela.

$$\psi = \frac{X(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = e^{-k \cdot t} \quad (18)$$

Page modificira Lewisovu jednadžbu uvodeći eksponent na vrijeme u cilju što boljeg slaganja mjernih i računskih podataka te uvodi još jedan empirijski parametar, n.

$$\psi = \frac{X(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = e^{-k \cdot t^n} \quad (19)$$

Na sličan način i Overhults, White, Hamilton i Ross modificiraju Pageov model.

$$\psi = \frac{X(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = e^{-(k \cdot t)^n} \quad (20)$$

Ovi empirijski modeli daju nam direktnu vezu između prosječnog sadržaja vlage i vremena sušenja, ali oni zanemaruju osnove procesa sušenja i njihovi parametri nemaju nikakvog fizikalnog značenja. Zbog tih razloga ti modeli nam ne mogu dati uvid u bitne procese koji se događaju tijekom sušenja, iako dobro opisuju eksperimentalne podatke.

Mehanizam prijenosa mase, bolje rečeno prijenosa vlage, kroz materijal je složen proces. Često kod pronalaženja modela koji opisuje kinetiku sušenja u periodu padajuće brzine sušenja koristi se pretpostavka da je difuzija glavni mehanizam prijenosa tvari kroz materijal. Zbog te pretpostavke difuzijski koeficijent koji se procijeni iz eksperimentalnih podataka je parametar koji uključuje poznate teoretske i nepoznate fenomene prijenosa tvari.

Pretpostavljajući izotropnost krutine i uzimajući u obzir difuzivnost vode, proces prijenosa mase može se opisati Fickovim zakonom kombiniranim s mikroskopskim bilancama prijenosa tvari [11,13].

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{eff} \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad (21)$$

Kada se proces prijenosa tvari prati kod uzoraka malih dimenzija, odnosno materijala kod kojih je otpor prijenosu kroz unutrašnjost materijala manji nego na vanjskoj površini, vrijednosti Biotove značajke su vrlo male ($Bi < 0,1$), pa je analitičko rješenje II Fickovog zakona:

$$\frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \frac{\sin(\sqrt{3 \cdot Bi \cdot R})}{\sqrt{3 \cdot Bi \cdot R}} \cdot e^{-3 \cdot Bi \cdot Fo} \quad (22)$$

2.3.2. Procjena ukupnog koeficijenta prijenosa tvari

Ukupni koeficijent prijenosa tvari računa se korištenjem kinetičke jednadžbe za prijenos tvari.

$$\dot{m}_v = K_m \cdot A \cdot (Y_{zas} - Y_z) \quad (23)$$

Ukupni se koeficijent prijenosa tvari računa za period konstantne brzine sušenja jer je tijekom tog perioda površina materijala u potpunosti prekrivena vodom, a zrak uz samu površinu materijala je zasićen. Time je definirana pokretačka sila za proces prijenosa tvari. Izračunate vrijednosti korištene su za procjenu Sherwoodove bezdimenzijske značajke, a u svrhu definiranja korelacijske jednadžbe koja definira utjecaj hidrodinamičkih uvjeta na brzinu prijenosa tvari.

$$Sh = f(Re) \quad (24)$$

2.4. Prenošenje rezultata u veće mjerilo

Sušenje spada u toplinske procese u kojima se istovremeno događa prijenos tvari i topline. Zbog toga nije začuđujuće da je to kompliciran proces koji se nikad nije rješavao dimenzijskom analizom, nego su iskustvo i intuicija bili glavni alati za dimenzioniranje industrijskog postrojenja. U isto vrijeme postoje matematički modeli koji riješavaju pojedine procesne korake (npr. prijenos tvari iz materijala na zrak, prijenos topline na česticu materijala, bilanca vlage i dr.) prisutne tijekom sušenja.

Dobar scale-up je od veće važnosti za proces sušenja nego za većinu drugih operacija. To je zbog toga jer sušenje direktno utječe na više svojstava proizvoda, kao što su gustoća, raspodjela veličina čestica, vlažnost, okus, boja i drugi [14].

Razvijani su mnogi numerički modeli koji se temelje na temeljnim principima sušenja. Širok raspon modela od jednostavnih jednodimenzijskih do kompleksnih višedimenzijskih dinamičkih modela. Nema sumnje da su modeli od velike pomoći u sintezi podataka i racionalnih korelacija, ali niti jedan od modela ne može predvidjeti sve procesne uvjete. Dok se bolje ne razviju osnovni fizikalni modeli i jednačbe koje se koriste za opisivanje i energije hidrodinamike, prijenosa tvar i energije numerički modeli ne mogu se pouzdano koristiti kao alat za *scale-up* [10].

Ima nekoliko pristupa razvoju točnih odnosa za scale-up. Najvjerojatnije jedan od najdirektnijih je bezdimenzijska analiza najvažnijih jednačbi. Cilj bezdimenzijske analize je u tome da bezdimenzijski parametri modela imaju iste vrijednosti za laboratorijsko i industrijsko postrojenje.

Kao alternativni pristup dizajniranju modela sušionika je u tome da omjeri svih važnih sila u modelu i većem postrojenju budu isti i da geometrija većeg postrojenja bude slična modelu. Ako su omjeri sila jednaki u oba slučaja plutanje čestica bi trebale biti slične.

Važni omjeri sila i parametri u fluidiziranom sloju čestica :

$$\frac{\rho_s v_0 d_p}{\mu}, \frac{\rho_f v_0 L}{\mu}, \frac{v_0^2}{gL}, \frac{\rho_s}{\rho_f}, \frac{G_s}{\rho_s v_0}, \frac{L}{D}, \text{RVČ}, \varphi$$

U većini slučajeva ne može se očekivati da će svi parametri biti od jednake važnosti. Reduciranjem broja parametara koji su potrebni za opisivanje modela biti će moguće dimenzioniranje većeg sušionika na temenju manjeg modela sušionika. Pojednostavljenja će uključivati međučestične interakcije kod rubnih područja tj. malih i velikih Re vrijednosti. Ako se pokaže da se pojednostavljenja mogu primijeniti kod oba rubna slučaja, može se pretpostaviti da će se pojednostavljenja vrijediti kroz čitavo područje vrijednosti Re značajke [10].

Za izračunavanje minimalne brzine fluidizacije nema korelacija koje uzimaju u obzir utjecaj debljine sloja i promjer kolone, koji su važni faktori kada se radi o manjim modelima sušionika. Ako se pretpostavi da se sloj čestica u koloni sastoji od dva dijela: unutarnje jezgre,

za koju možemo reći da joj je poroznost sloja konstantna, i anularnog dijela, kod kojeg poroznost sloja veća i varira zbog prisutnosti stijenke. Zbog razlike u poroznosti sloja između dijelova u koloni brzina također varira kroz presjek kolone [15].

Scale-up fluidiziranog sloja s laboratorijskog mjerila na komercijalne industrijske veličine uzrokuje promjenu u hidrodinamičkim uvjetima, koje uzrokuju u mnogim slučajevima gubitak učinkovitosti. Iako su provedena neka istraživanja utjecaja promjera kolone na ukupnu učinkovitost i ponašanje sustava, kao npr. miješanje i karakteristike mjehurića, generalna pravila za scale-up nisu pronađena [10].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Svrha

Istraživan je utjecaj uvjeta provedbe procesa na kinetiku sušenja čvrstih čestica različitih geometrijskih karakteristika u sušioniku s fluidiziranim slojem. Eksperimentalni su podaci aproksimirani pomoću četiri matematička modela a parametri modela dovedeni su u vezu s uvjetima provedbe sušenja. Procijenjeni su koeficijenti prijenosa tvari na temelju kojih je izvedena korelacijska jednadžba $Sh = f(Re)$. U svrhu pronalaženja odgovarajućeg kriterija uvećanja mjerenja su provedena u dva geometrijski slična sušionika.

3.2. Opis aparature



Slika 9. Laboratorijski sušionici s fluidiziranim slojem

Mjerenja su provedena na dva laboratorijska sušionika s fluidiziranim slojem različitih dimenzija ($D_1 = 3,7$ cm; $Z_1 = 73$ cm i $D_2 = 5,5$ cm; $Z_2 = 65$ cm), slika 9. Sušionici se sastoje od cilindrične kolone, puhala zraka, grijača, mjerila protoka (prigušna pločica), dva manometra (uspravni i kosi), te mjerila stanja zraka. Na vrhu kolone nalazi se ciklon za separaciju izlaznog zraka i eventualno odnesenih čvrstih čestica, sa posudom za prihvatanje čvrstih čestica. Temperatura zraka na ulazu u sušionik mjerena je digitalnim termometrom. S obzirom da se kinetika sušenja pratila psihrometrijskom metodom, na izlazu iz sušionika mjerena je temperatura i relativna vlažnost zraka pomoću digitalnog higro-termometra.

3.3. Materijal

Odabrana su tri sferična katalizatora nepoznatog sastava i različitih veličinskih frakcija. Uzorci su prosijani između dva sita kako bi se dobile uske veličinske frakcije, kako bi se osiguralo dovoljno široko radno područje brzina strujanja zraka unutar kojeg bi fluidizirale i najkrupnije mokre čestice a ne bi bile odnošene najsitnije suhe. Što je raspon veličina čestica ($d_{\min} - d_{\max}$) veći, uže je radno područje brzina strujanja zraka.

3.4. Uvjeti provedbe procesa

Mjerenja su provedena pri različitim temperaturama i brzinama strujanja zraka te visinama sloja čvrstih čestica. U tablici 2. dani su svi istraživani uvjeti sušenja.

Tablica 2. Uvjeti provedbe procesa sušenja u fluidiziranom sloju

Uzorak	$d_{sr,č}$, cm	Temperatura, °C	Brzina strujanja zraka, m/s	(H/D), -
Uzorak 1	0,155	50, 57, 65	1,50 i 3,13	0,91; 1,36;
Uzorak 2	0,155		3,13	1,82
Uzorak 3	4,050		1,86; 2,50; 3,13; 4,50	0,96; 1,46;
	5,375		2,11; 3,13	1,64

3.5. Karakterizacija materijala

3.5.1. Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija praha je metoda pri kojoj se zraka karakterističnog rendgenskog zračenja usmjerava na površinu fino usitnjenog materijala smještenog na nosač uzorka. Mjeri se intenzitet rendgenskog zračenja difraktiranog s uzorka u ovisnosti o kutu difrakcije. Metoda se koristi za određivanje strukture materijala, u ovom slučaju za identifikaciju kristalnih faza.



Slika 10. Rendgenski difraktograf Philips PW1830

Analiza prisutne polimorfne modifikacije glicina u pripremljenim praškastim uzorcima izvršena je rendgenskom difrakcijskom analizom na uređaju Philips PW1830 (slika 10.) sa okomitim goniometrom u području kuteva $2\theta = 5-50^\circ$, uz karakteristično zračenje bakra valne duljine, λ (CuKalfa) = 0,15418 nm. Radni napon generatora iznosi 40 kV, struja 30 mA, dok je korak goniometra iznosio 0.02 stupnja, a vrijeme prikupljanja signala 1 ili 2s.

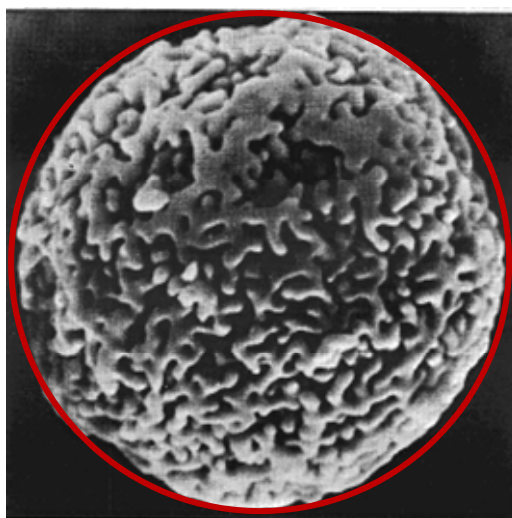
3.5.2. Mjerenje gustoće uzoraka

Gustoća uzoraka određena je gravimetrijskom metodom. S obzirom da se radi o sferičnim česticama, volumen čestica određen je mjerenjem promjera kuglica.

$$V_{\xi} = \frac{4}{3} \cdot r_{\xi}^3 \cdot \pi \quad (25)$$

Kuglice su vagane na analitičkoj vagi Kern ALJ 220-4 NM preciznosti ± 0.0001 g te je izračunata njihova gustoća. Da bi se odredila gustoća mokrih kuglica, uzorci su ostavljeni u čaši s vodom 1 sat, te su vagani. Kako je za fluidizaciju bitan tzv. hidrodinamički volumen (slika 11), neovisan o poroznosti čestica, gustoća je izračunata iz izmjerenih vrijednosti:

$$\rho_{\xi} = \frac{m_{\xi}}{V_{\xi}} \quad (26)$$



Slika 11. Hidrodinamički volumen čestica

3.5.3. Tvrdoća

Određivanje tvrdoće je provođeno na uređaju Erweka TBH 30 koji je prikazan na slici 12. Uređaj omogućuje određivanje tvrdoće materijala debljine 1,5-12 mm, tvrdoće 3-500 N i promjera 3-30mm. Namjenjen je za određivanje tvrdoće, debljine i promjera tableta, obloženih tableta i sličnih proizvoda. Uređaj određuje i standardnu devijaciju serije podataka dobivenih mjerenjem dvanaest uzoraka.

U jednoj seriji mjerenja moguće je karakterizirati dvanaest uzoraka. Debljina se određuje pomoću linearnog potenciometra. Promjer se mjeri brojem koraka koje napravi stepeni elektromotor. Mjerna točnost je 0,05 mm za mjerenje debljine i promjera. Tvrdoća se određuje pomoću težinske ćelije s mjerenjem naprezanja žice.



Slika 12. Uređaj Erweka TBH30

Podaci dobiveni određivanjem tvrdoće služe kao mjera otpornosti zrna katalizatora prema pojavi pucanja i oštećenja (gubljenja) vanjskog dijela zrna.

3.5.4. Određivanje specifične površine i raspodjele veličina pora

Specifična površina uzoraka određena je BET (Brunauer-Emmett-Teller) metodom koja se temelji na višeslojnoj adsorpciji inertnog plina (najčešće dušika) na površini zrna. Ovom metodom mogu se odrediti površine od 1 do 1200 m² g⁻¹. Metoda polazi od pretpostavke da su sve pore cilindričnog oblika. Mjeri se volumen plina, u ovom slučaju dušika, adsorbiranog u porama u ovisnosti o parcijalnom tlaku pri konstantnoj temperaturi. Kako bi se snimila i desorpcijska krivulja ovaj se proces ponavlja ali obrnutim slijedom pri čemu se dobije adsorpcijsko-desorpcijska izoterma dušika.

Ova metoda predstavlja Langmuirovu teoriju adsorpcije primijenjenu na višeslojnu adsorpciju, a kao rezultati se dobivaju izoterme karakterističnog *S* oblika. Moguće je primjenom izraza (27) i (28), odrediti volumen dušika koji je potreban za popunjavanje monosloja i izračunati specifičnu površinu adsorbata.

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)p}{cV_m p_0} \quad (27)$$

$$S_g = \frac{V_m N_A}{22400} \alpha_{BET} \quad (28)$$

Kako su u stvarnim sustavima pore rijetko idealnog cilindričnog oblika, promjer pora se izražava ekvivalentnim promjerom iz volumena plina, V , i površine pora, A , prema

$$d_{ekv} = 4 \frac{V}{A} \quad (29)$$

Iz podataka o raspodjeli veličina pora može se odrediti udio pojedine veličine pora i njihova srednja veličina, što može ukazati na prisutne mehanizme prijenosa vlage kroz katalizator.

Značajke su određene na Micrometrics ASAP 2000 uređaju (slika 13), a obrada podataka je obuhvaćala BET analizu specifične površine i raspodjelu veličine pora (Barett-Joyner-Halende model) [16].



Slika 13. Uređaj ASAP 2000

3.5.5. Određivanje poroznosti čvrstih čestica

Poroznost čvrstih čestica određena je iz podataka dobivenih određivanjem raspodjele veličina pora, te gravimetrijski. Na temelju ukupnog specifičnog volumena pora, gustoće čvrstih čestica i mase uzorka na kojem je vršena analiza može se izračunati poroznost uzoraka prema izrazu:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{pora}}}{V_{\text{uk}}} = \frac{V_{\text{s,pora}} \cdot m_{\text{u}}}{\frac{m_{\text{u}}}{\rho_{\text{č}}}} \quad (30)$$

Gravimetrijska metoda uključuje mjerenje mase i volumena suhих i mokrih čestica, te proračun poroznosti. Uz pretpostvku da su sve pore ispunjene vodom, razlika u masi između mokre i suhe čestice definira volumen pora.

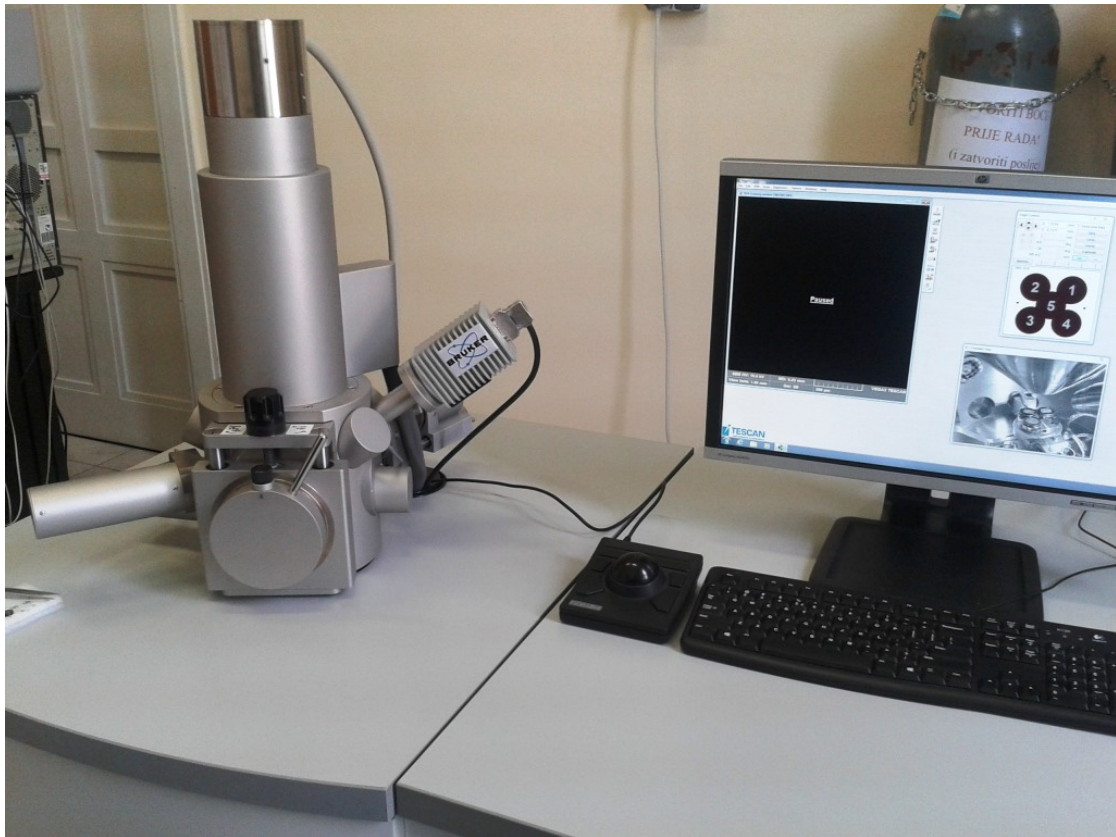
$$V_{\text{pora}} = \frac{m_{\text{mč}} - m_{\text{sč}}}{\rho_{\text{v}}} \quad (31)$$

Uvrštenjem u jednadžbu (30) može se izračunati poroznost.

3.5.6. Morfologija čestica i elementarna analiza

Za bolju karakterizaciju i upoznavanje s površinom i unutrašnjosti uzoraka korišten je pretražni elektronski mikroskop, SEM – TESCAN VEGA 3 SBH Easy Probe, slika 14. Zbog toga što uzorci nisu vodljivi prethodno su napareni zlatom i paladijem. Svaki uzorak je prvo fotografiran tako da se vidi cijelo zrno uzorka (vanjska površina sferičnih čestica) te njihov presjek. Cijelo zrno nije bilo moguće fotografirati kod uzorka 3 zbog veličine samoga uzorka. Korištena uvećanja su 50, 100, 200 i 500 puta [17].

Ovisno o namjeni, pretražni elektronski mikroskopi rade pod vakuumom između 10^{-2} do 10^{-8} Pa. Pomoću sistema elektromagnetskih leća elektroni se usmjeravaju prema površini uzorka, a razlučivanje i dubina prodiranja ovise o naponu, materijalu uzorka i veličini spota (presjek snopa na mjestu dodira s uzorkom). Tipični promjer fokusirajućeg elektronskog snopa je promjera 5 nm i struja snopa oko 10-11 A. Upadni elektroni se vraćaju bilo kao primarno raspršeni prema natrag ili kao sekundarno raspršeni koji se najviše koriste za istraživanje površina.



Slika 14. Pretražni elektronski mikroskop

Sekundarni elektroni su niskih energija (manje od 50 eV) tako da samo oni stvoreni nekoliko nanometara ispod površine uzorka mogu izaći i biti detektirani. Primarni elektroni mogu također pobuditi karakteristično rentgensko zračenje kojim se analizira kemijski sastav uzorka. Najlakše se detektiraju sekundarni elektroni jer su vrlo brojni i malih energija. Kako udarni presjek ovisi o površini, različiti atomi će uzrokovati različiti kontrast na detektoru te će omogućiti elementarnu/kemijsku analizu materijala. Ako snop pretražuje površinu, podaci se mogu pretvoriti u vidljivu skenirajuću sliku i time napraviti analizu reljefa površine (topografija) ili kemijski sastav, što se može lako uočiti ako se svakom elementu pridruži druga boja [18].

3.6. Metodika proračuna

3.6.1. Psihrometrijska metoda

Kinetika sušenja čvrstih čestica u fluidiziranom sloju mjerena je psihrometrijskom metodom. Psihrometrijska metoda uključuje praćenje stanja zraka na izlazu iz sušionika tijekom sušenja. Izmjerene vrijednosti temperature i relativne vlažnosti zraka te okolišnog

tlaka unesene su u računalni program Humidity, koji proračunava sva svojstva zraka. Apsolutna vlažnost zraka definira se kao:

$$Y = \frac{m_v}{m_{sz}} \quad (32)$$

Za svaki vremenski interval potrebno je izračunati masu vode uklonjene iz materijala.

Maseni protok suhog zraka računa se iz volumnog protoka zraka, koji se očita iz baždarnog dijagrama, $V=f(\Delta h)$ i gustoće zraka.

$$m_{vz} = V \cdot \rho \quad (33)$$

Maseni protok suhog zraka, kg/s:

$$m_{sz} = (1 - y) \cdot m_{vz} \quad (34)$$

Maseni udio vode u zraku računa se iz apsolutne vlažnosti zraka:

$$y = \frac{Y}{1 + Y} \quad (35)$$

Masa vode uklonjena iz materijala u određenom vremenskom intervalu sada se računa:

$$\Delta m_v(t) = \Delta Y(t) \cdot m_{sz} \quad (36)$$

Gdje je:

$$\Delta Y(t) = Y_2(t) - Y_0 \quad (37)$$

Ako sa i označimo vremenske intervale, tada je na početku sušenja: za $t=0$ min, $i=0$.

Za svaki vremenski interval t_i , može se izračunati masa vode koju vlažni materijal sadrži:

Masa vode koju je zrak na sebe primio izračunata je prethodno, $\Delta m_v(t)$.

Masa vode prisutna u vlažnom materijalu:

$$m_v(t_{i+1}) = m_v(t_i) - \Delta m_v(t_{i+1}) \quad (38)$$

Na primjer za prvi vremenski interval, $i=1$

$$m_{v1} = m_v(t_0) - \Delta m_v(t_1) = m_{v0} - \Delta m_{v1} \quad (39)$$

Za sljedeći interval:

$$m_{v2} = m_v(t_1) - \Delta m_v(t_2) = m_{v1} - \Delta m_{v2} \quad (40)$$

Sadržaj vlage materijala:

$$X_i = \frac{m_{vi}}{m_{dm}} \quad (41)$$

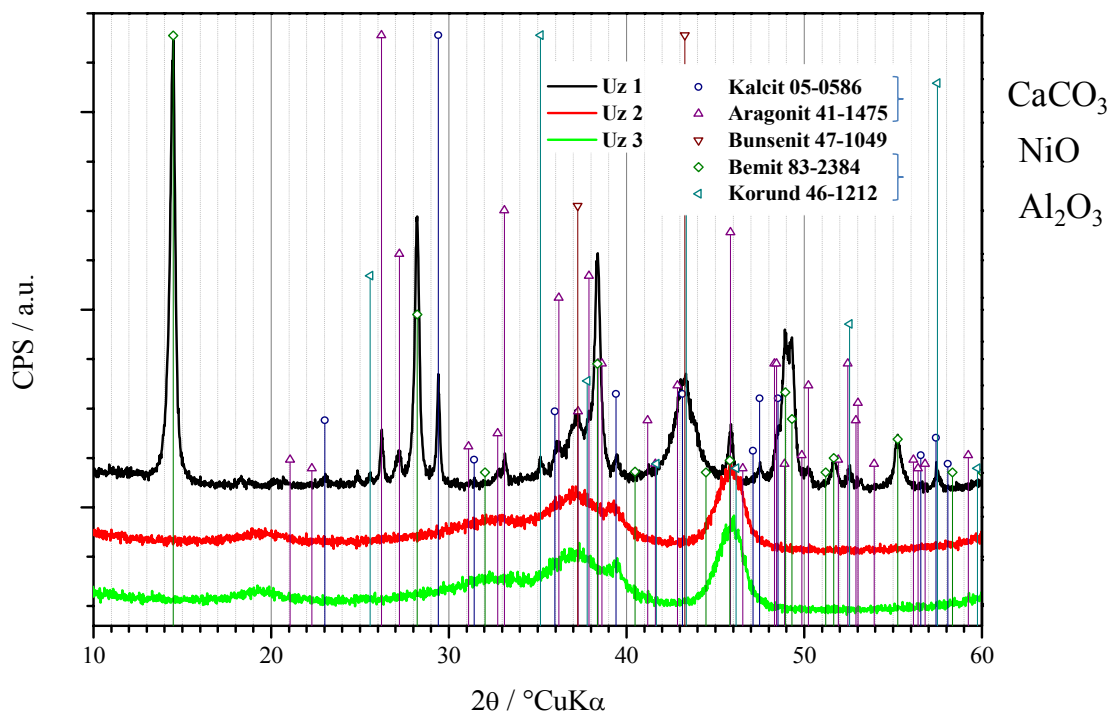
[5]

4. Rezultati

Rezultati su podijeljeni u 6 poglavlja:

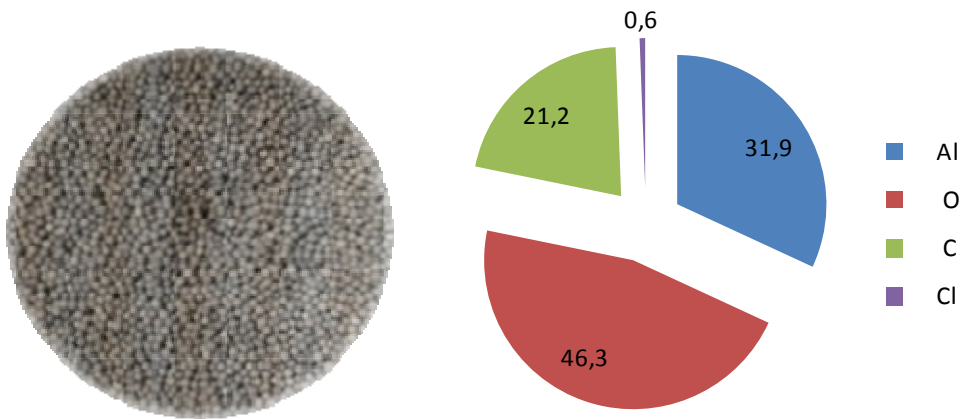
- ✓ Karakterizacija materijala
- ✓ Definiranje radnog područja
- ✓ Kinetičke krivulje sušenja
- ✓ Matematičko modeliranje procesa sušenja
- ✓ Procjena ukupnog koeficijenta prijenosa tvari
- ✓ Prenošenje rezultata u veće mjerilo

4.2. Karakterizacija materijala

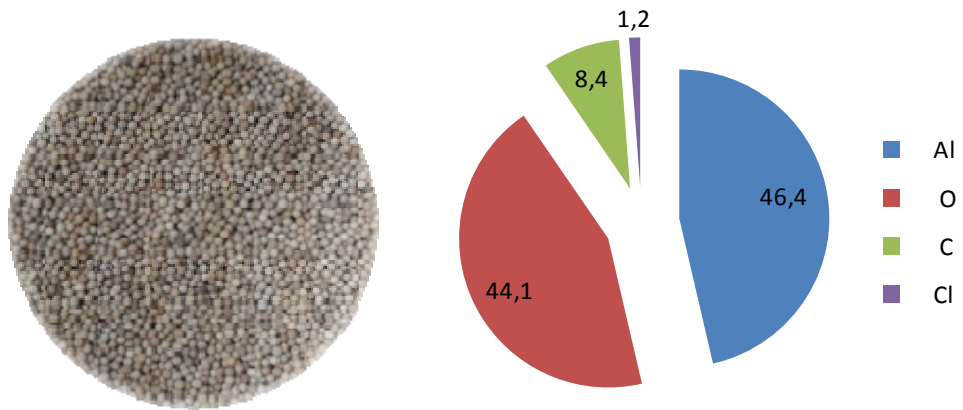


Slika 15. Rendgenski difraktogram istraživanih sferičnih uzoraka

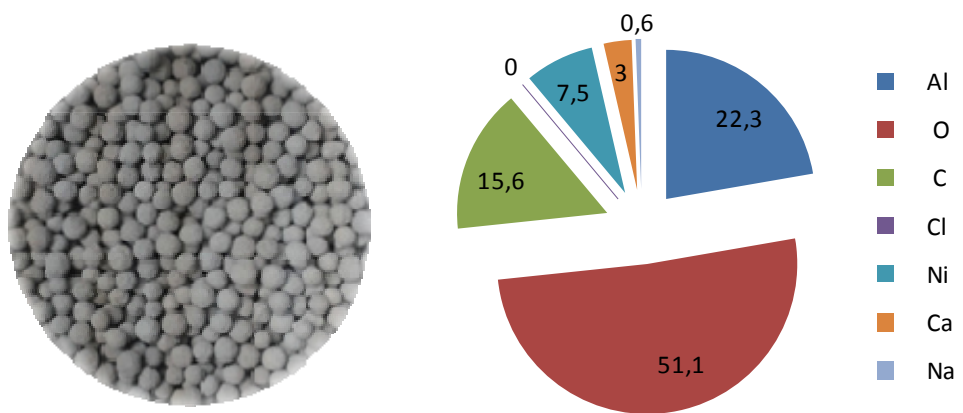
Uzorak 1



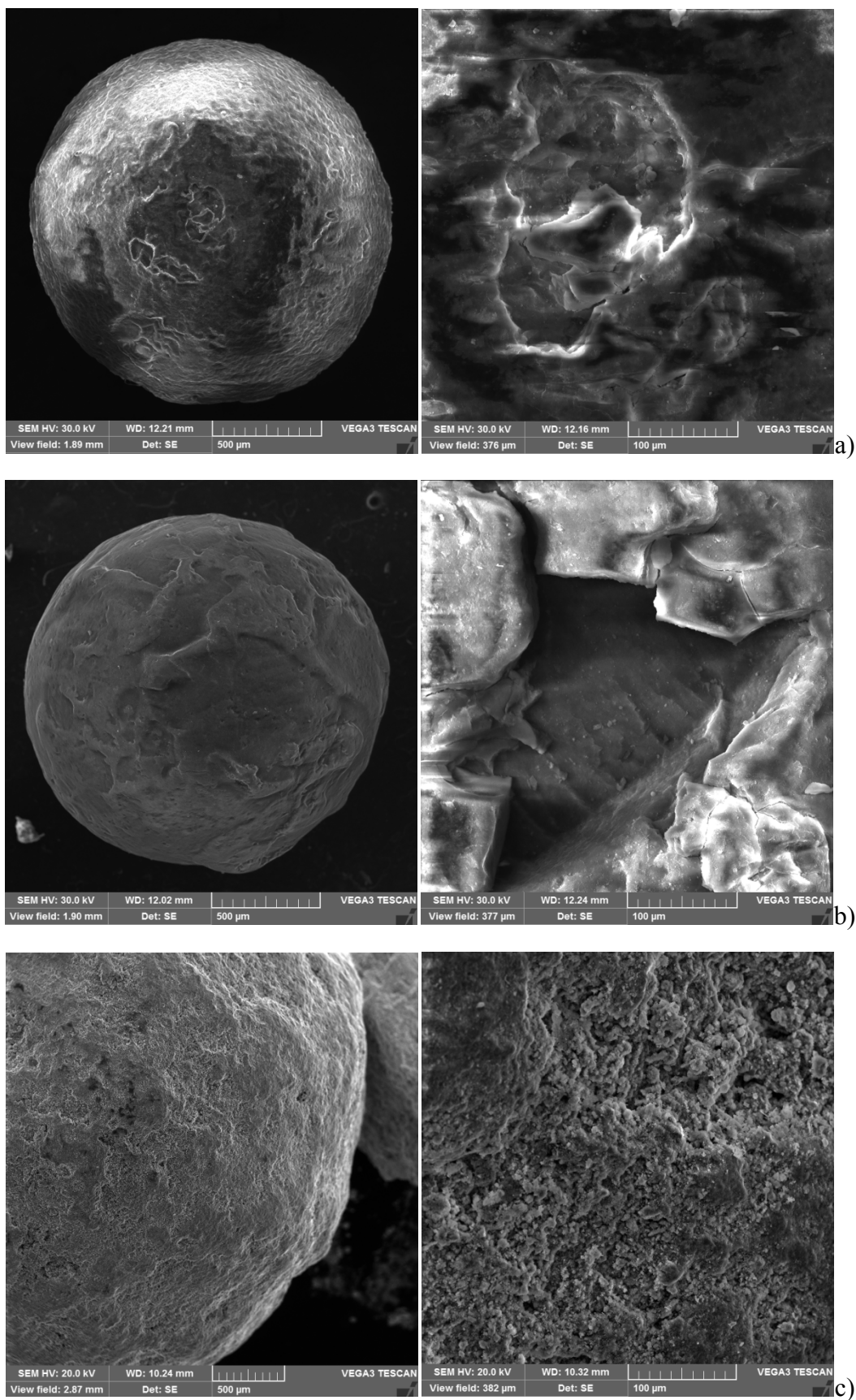
Uzorak 2



Uzorak 3



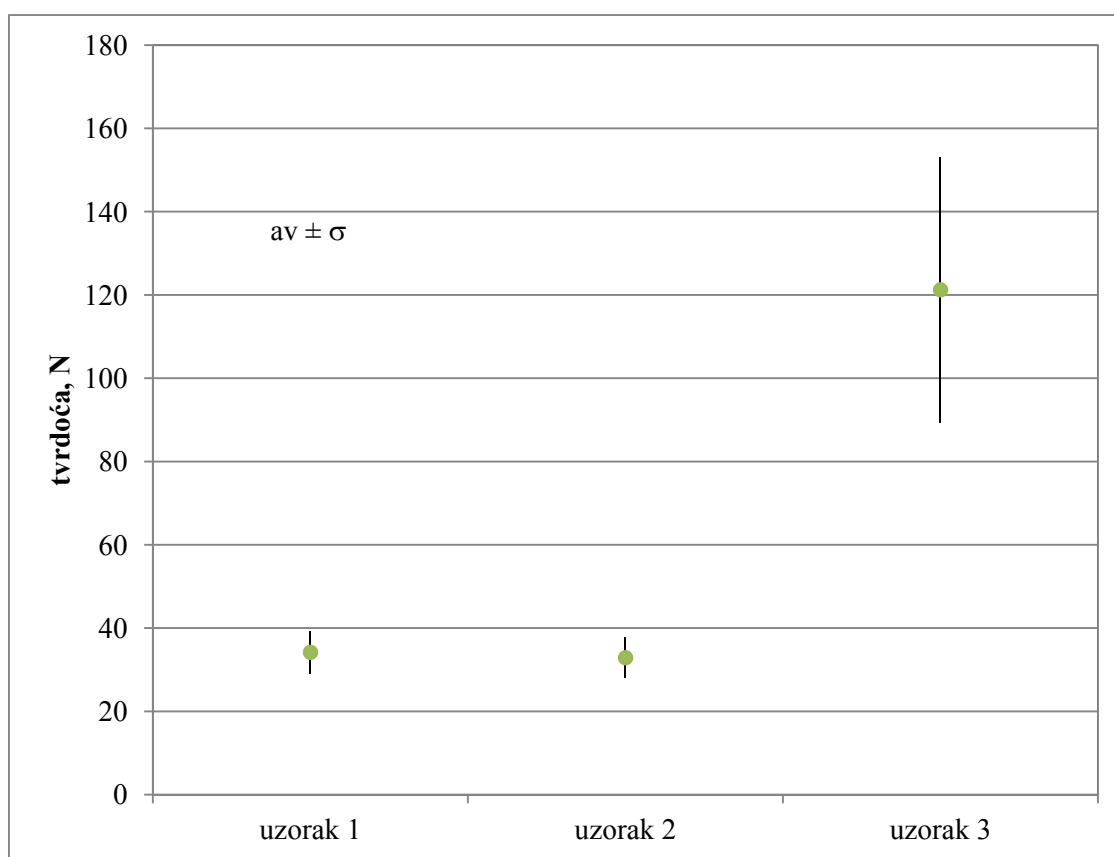
Slika 16.EDS analiza uzoraka



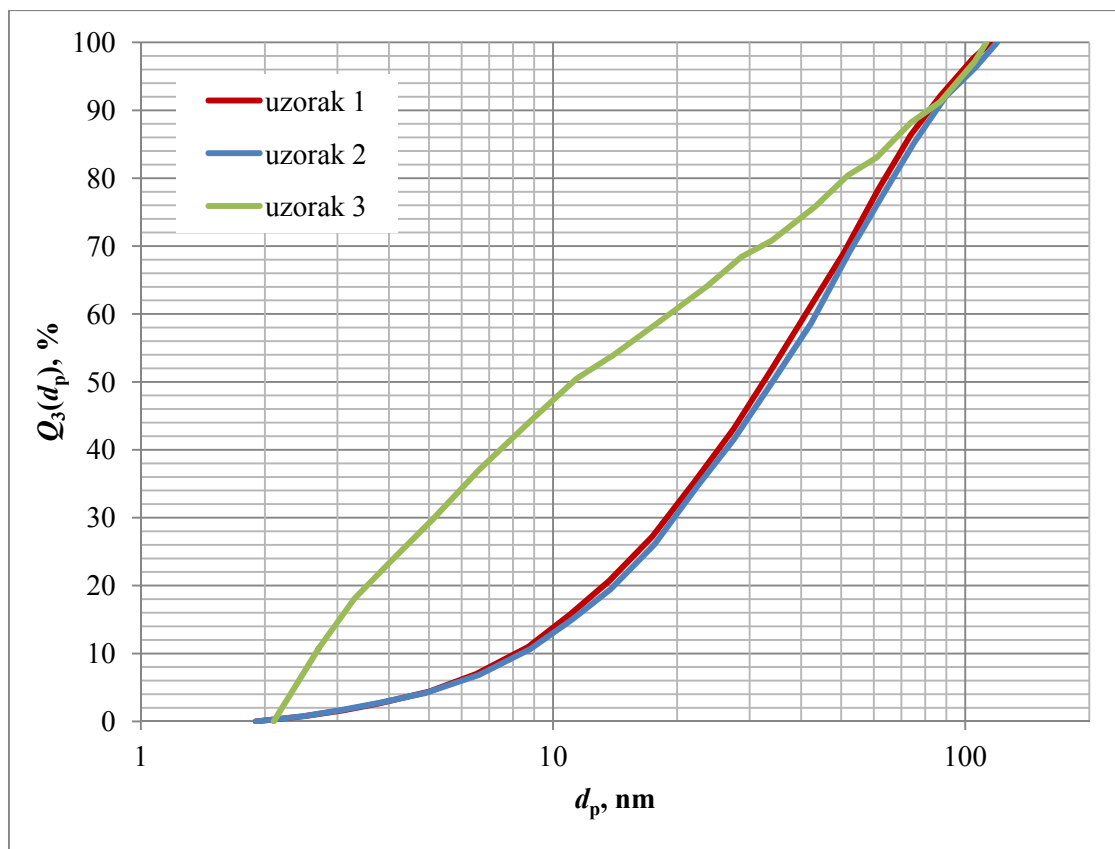
Slika 17. SEM fotografije vanjske površine i presjeka uzoraka: a) uzorak 1; b) uzorak 2; c) uzorak 3

Tablica 3. Gustoće suhих i mokrih uzoraka

	Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 3
$\rho_{s\check{c}}/\text{g cm}^{-3}$	1,25	1,19	1,71
$\rho_{m\check{c}}/\text{g cm}^{-3}$	2,05	2,56	2,25



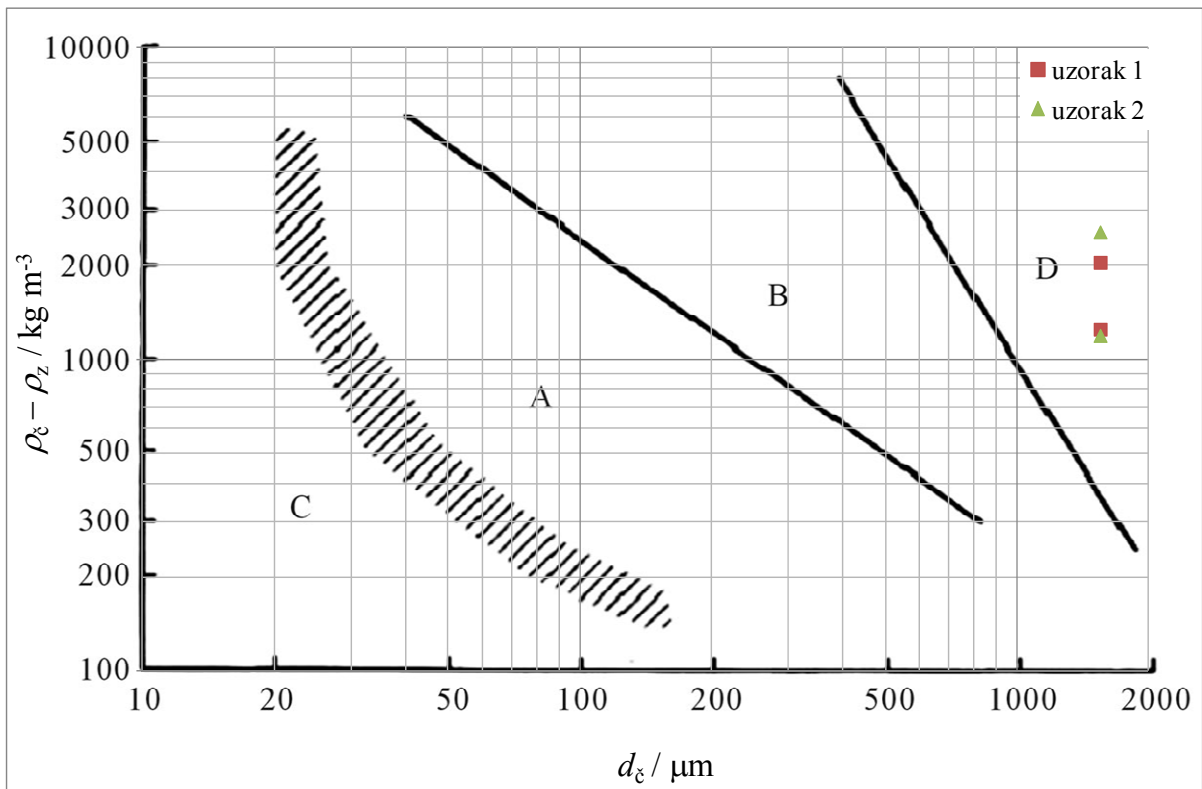
Slika 18. Tvrdoća istraživanih uzoraka



Slika 19. Raspodjela veličina pora istraživanih uzoraka

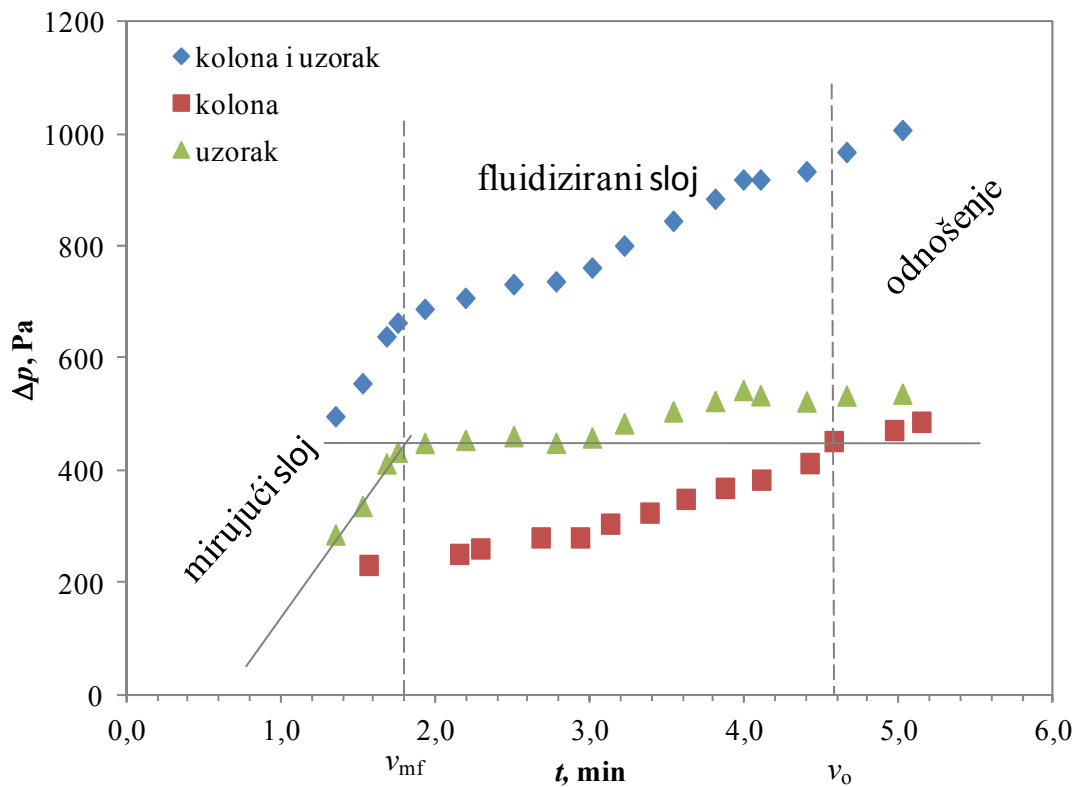
Tablica 4. BET površina, specifični volumen pora i srednji promjer pora istraživanih uzoraka

	Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 3
$S_{\text{BET}} / \text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$	187,52	181,62	101,23
$V_p / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	0,8519	0,8584	0,1308
d_p / nm	17,15	17,70	5,09

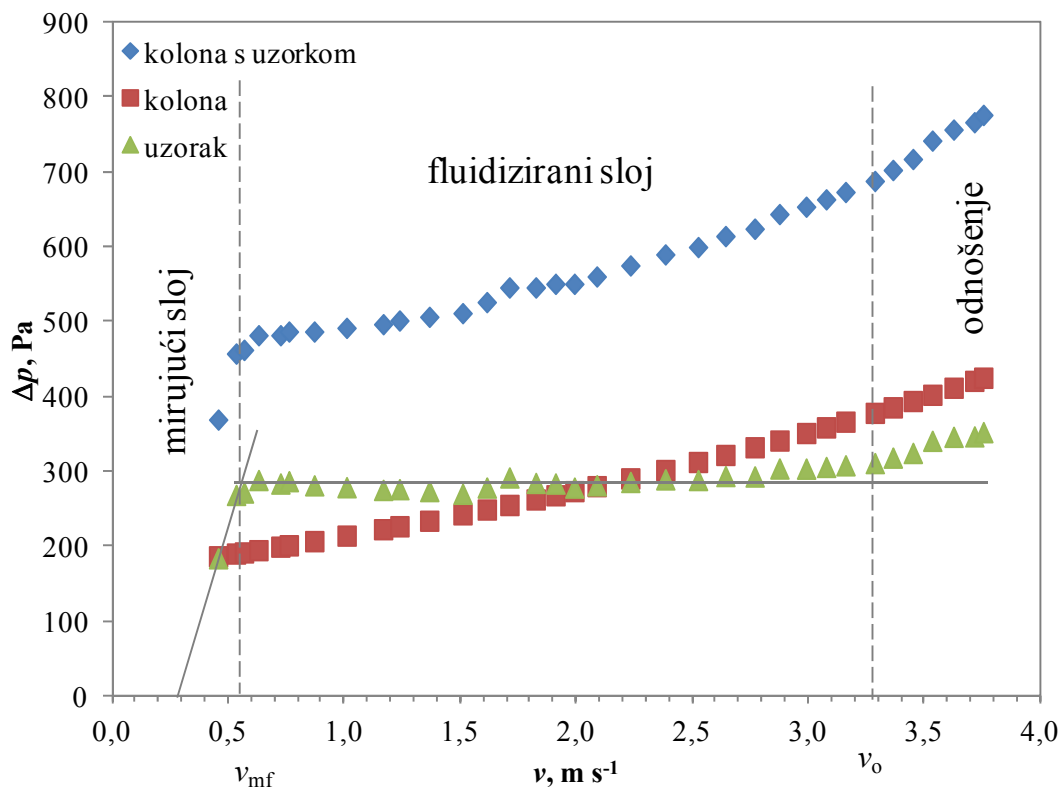


Slika 20. Geldartova klasifikacija uzoraka sa ucrtanim uzorcima 1 i 2

4.2. Definiranje radnog područja



a)

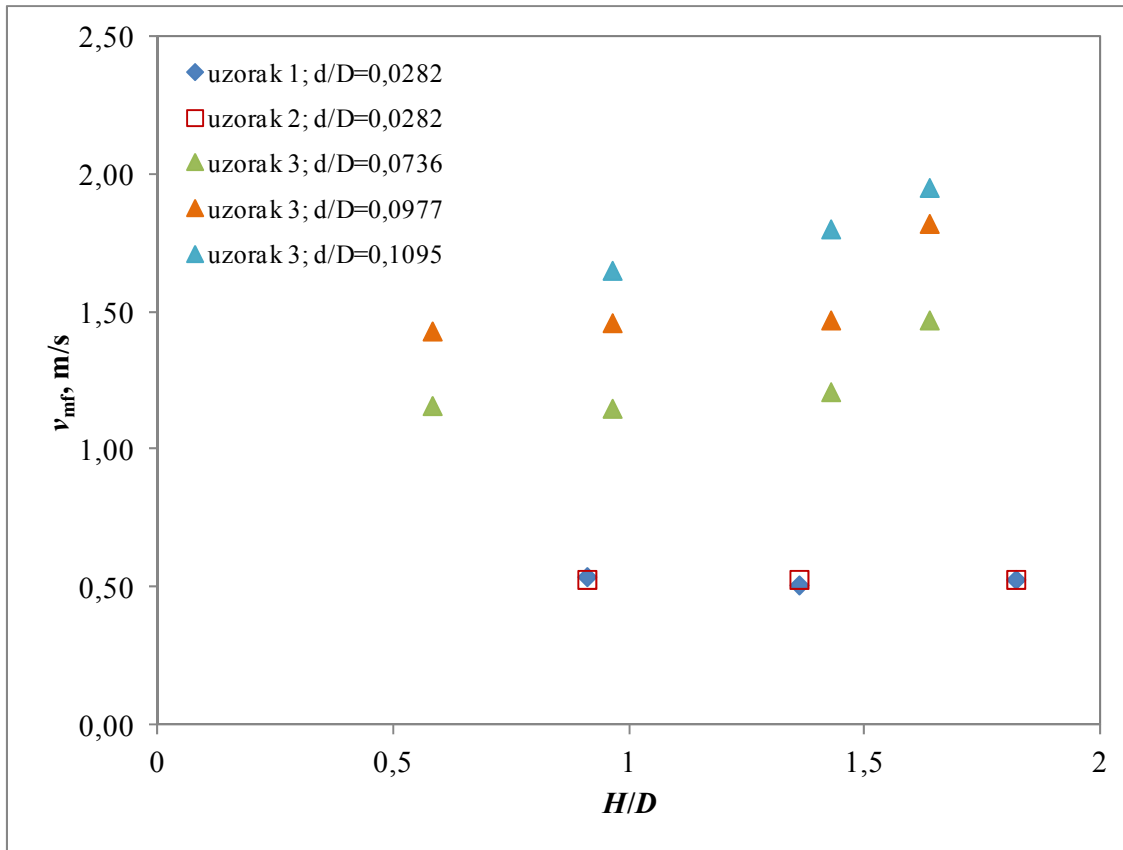


b)

Slika 21. Eksperimentalno određivanje minimalne brzine fluidizacije: a) $D = 37$ mm; b) $D = 55$ mm.

Tablica 5. Eksperimentalne i procijenjene vrijednosti minimalne brzine fluidizacije i brzine odnošenja

Uzorak 1; $d_{\xi} = 1,550 \text{ mm}$; $Ar (\text{suhi}) = 1,66 \cdot 10^5$; $Ar (\text{mokri}) = 2,72 \cdot 10^5$							
v_{mf}, ms^{-1}				v_o, ms^{-1}			
eksperimentalna			Chitester	Hilal	Wen & Yu	eksperimentalna	procjena
suhi	H/D						
	0,91	0,54	0,64	0,53	0,54	3,00	4,57
	1,36	0,51					
	1,82	0,53					
mokri	H/D						
	0,91	0,70	0,88	0,71	0,75	-	5,78
	1,36	0,75					
	1,82	0,69					
Uzorak 2; $d_{\xi} = 1,550 \text{ mm}$; $Ar (\text{suhi}) = 1,58 \cdot 10^5$; $Ar (\text{mokri}) = 3,41 \cdot 10^5$							
v_{mf}, ms^{-1}				v_o, ms^{-1}			
eksperimentalna			Chitester	Hilal	Wen & Yu	eksperimentalna	procjena
suhi:	H/D						
	0,91	0,53	0,65	0,51	0,52	3,1	4,47
	1,36	0,53					
	1,82	0,53					
mokri:	H/D						
	0,91	0,58	1,02	0,81	0,87	-	6,10
	1,36	0,73					
	1,82	0,75					
Uzorak 3; $d_{\xi} = 4,050 \text{ mm}$; $Ar (\text{suhi}) = 4,05 \cdot 10^6$; $Ar (\text{mokri}) = 5,33 \cdot 10^6$							
v_{mf}, ms^{-1}				v_o, ms^{-1}			
eksperimentalna			Chitester	Hilal	Wen & Yu	eksperimentalna	procjena
suhi:	H/D						
	0,58	1,16	1,57	1,17	1,39	-	8,18
	0,96	1,15					
	1,46	1,21					
	1,64	1,47					
mokri:	H/D						
	0,58	1,44	1,81	1,35	1,62	-	9,34
	0,96	1,47					
	1,46	1,49					
	1,64	1,51					
Uzorak 3; $d_{\xi} = 5,375 \text{ mm}$; $Ar (\text{suhi}) = 9,47 \cdot 10^6$; $Ar (\text{mokri}) = 1,25 \cdot 10^7$							
v_{mf}, ms^{-1}				v_o, ms^{-1}			
eksperimentalna			Chitester	Hilal	Wen & Yu	eksperimentalna	procjena
suhi:	H/D						
	0,58	1,43	1,84	1,37	1,66	-	9,29
	0,96	1,46					
	1,46	1,47					
	1,64	1,82					
mokri:	H/D						
	0,58	1,71	2,13	1,57	1,91	-	10,60
	0,96	1,71					
	1,46	1,81					
	1,64	1,81					

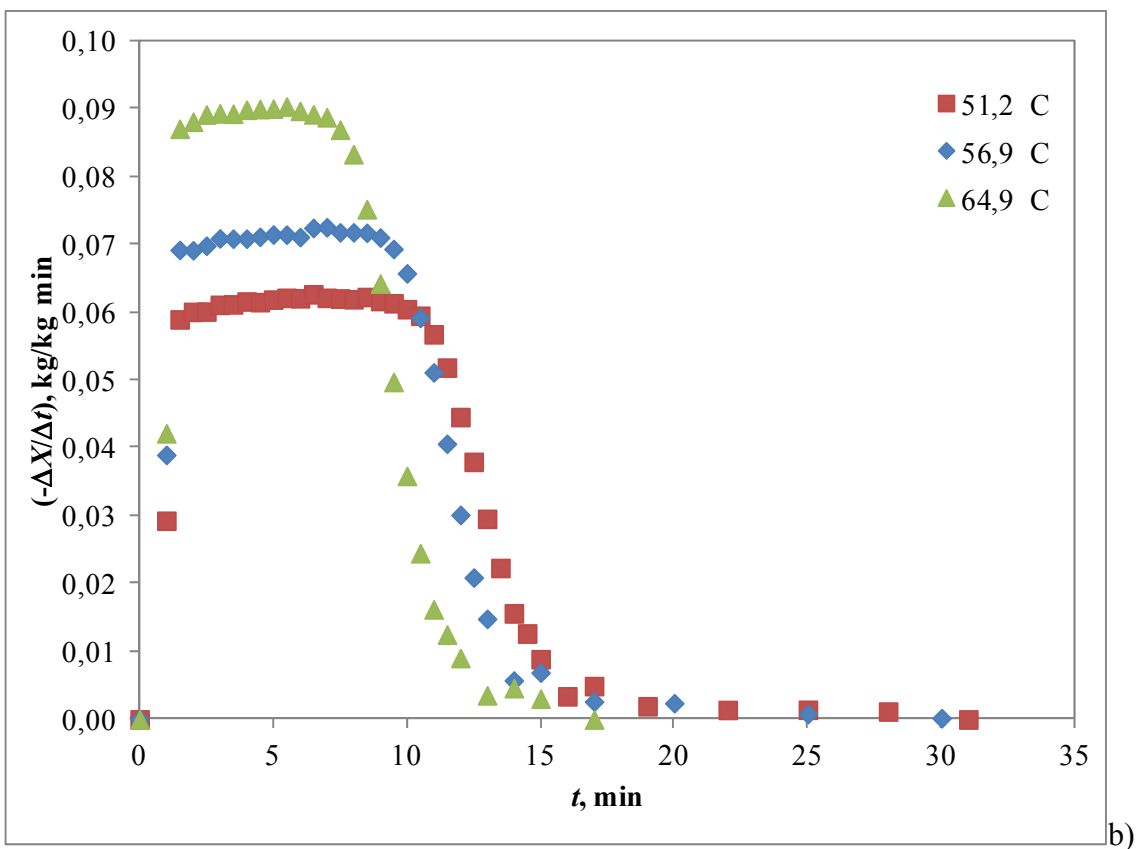
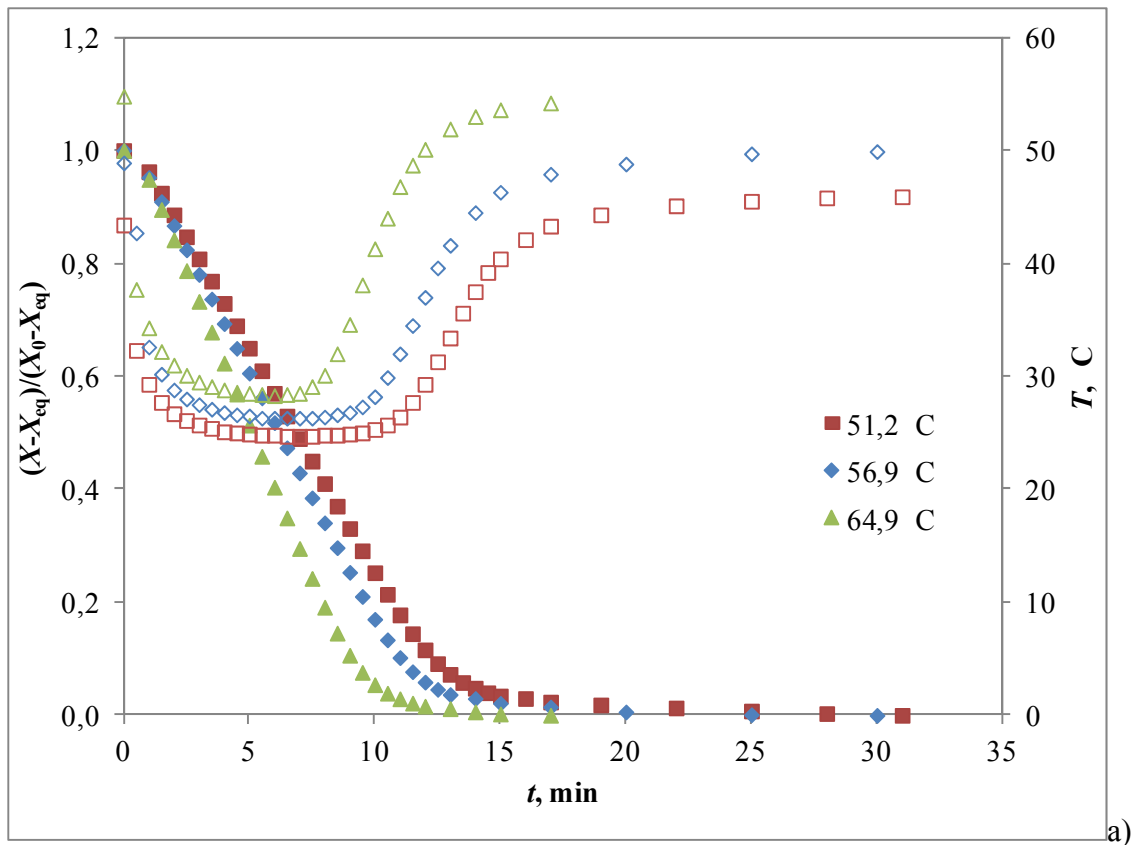


Slika 22. Utjecaj (H/D) i (d/D) na minimalnu brzinu fluidizacije

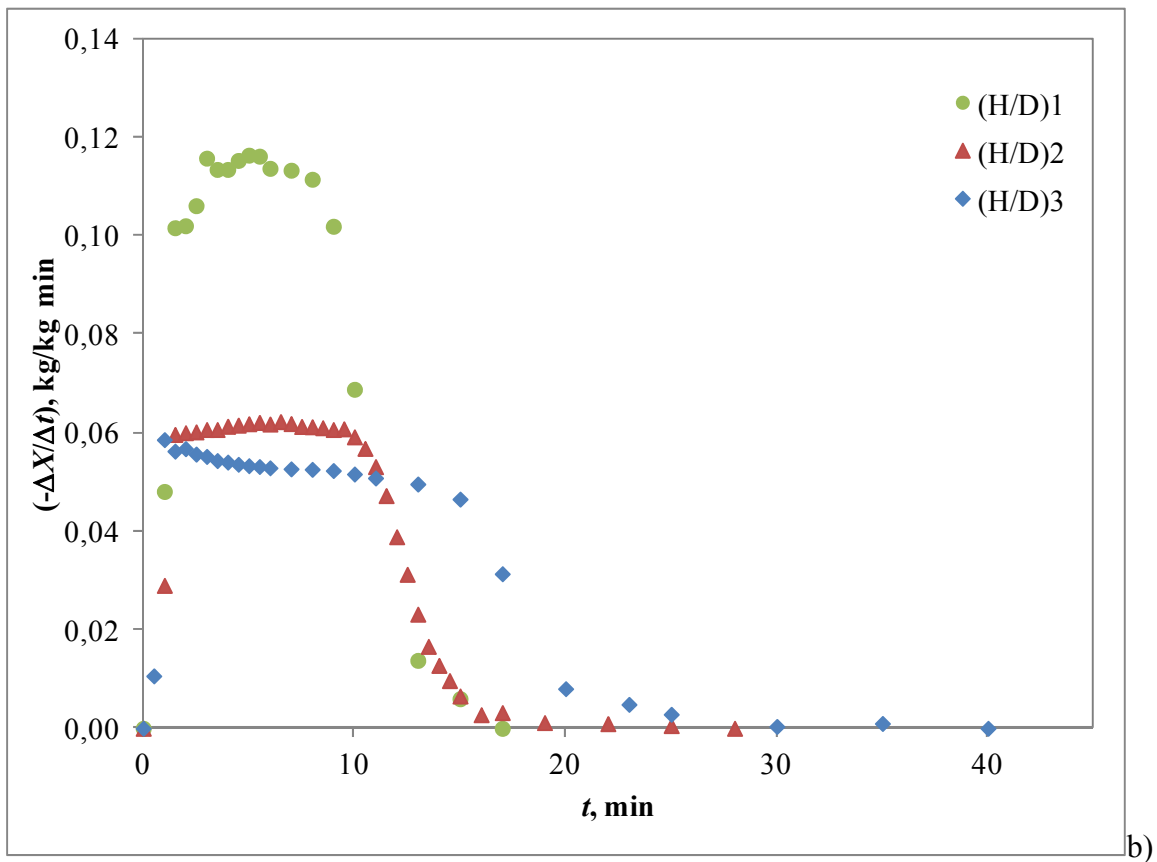
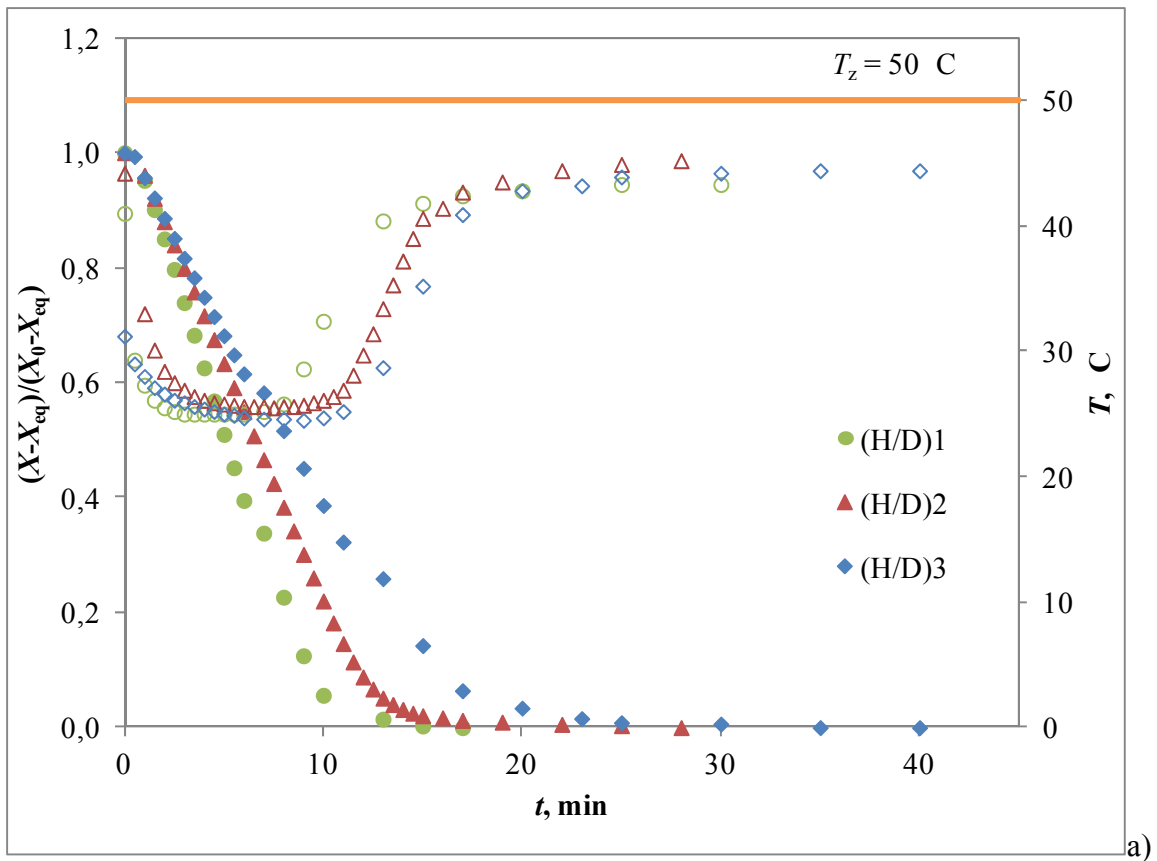
Tablica 6. Granične brzine za turbulentni režim fluidizacije

Uzorak 1; $d_{\xi} = 1,550 \text{ mm}$; Ar (suhi) = $1,66 \cdot 10^5$; Ar (mokri) = $2,72 \cdot 10^5$					
v_c, ms^{-1}			v_k, ms^{-1}		
	Horio	Cai	Canada	Yerushalmi	Perales
suhi:	2,66	1,40	4,14	11,52	4,40
mokri:	3,36	1,76	5,23	15,19	5,51
Uzorak 2; $d_{\xi} = 1,550 \text{ mm}$; Ar (suhi) = $1,58 \cdot 10^5$; Ar (mokri) = $3,41 \cdot 10^5$					
v_c, ms^{-1}			v_k, ms^{-1}		
	Horio	Cai	Canada	Yerushalmi	Perales
suhi:	2,59	1,37	4,05	11,23	4,31
mokri:	3,73	1,95	5,82	17,25	6,10
Uzorak 3; $d_{\xi} = 4,050 \text{ mm}$; Ar (suhi) = $4,05 \cdot 10^6$; Ar (mokri) = $5,33 \cdot 10^6$					
v_c, ms^{-1}			v_k, ms^{-1}		
	Horio	Cai	Canada	Yerushalmi	Perales
suhi:	4,59	2,33	7,17	26,39	7,17
mokri:	5,23	2,64	8,15	30,77	8,11
Uzorak 3; $d_{\xi} = 5,375 \text{ mm}$; Ar (suhi) = $9,47 \cdot 10^6$; Ar (mokri) = $1,25 \cdot 10^7$					
v_c, ms^{-1}			v_k, ms^{-1}		
	Horio	Cai	Canada	Yerushalmi	Perales
suhi:	5,17	2,59	8,06	31,99	7,93
mokri:	5,88	2,94	9,17	37,30	8,98

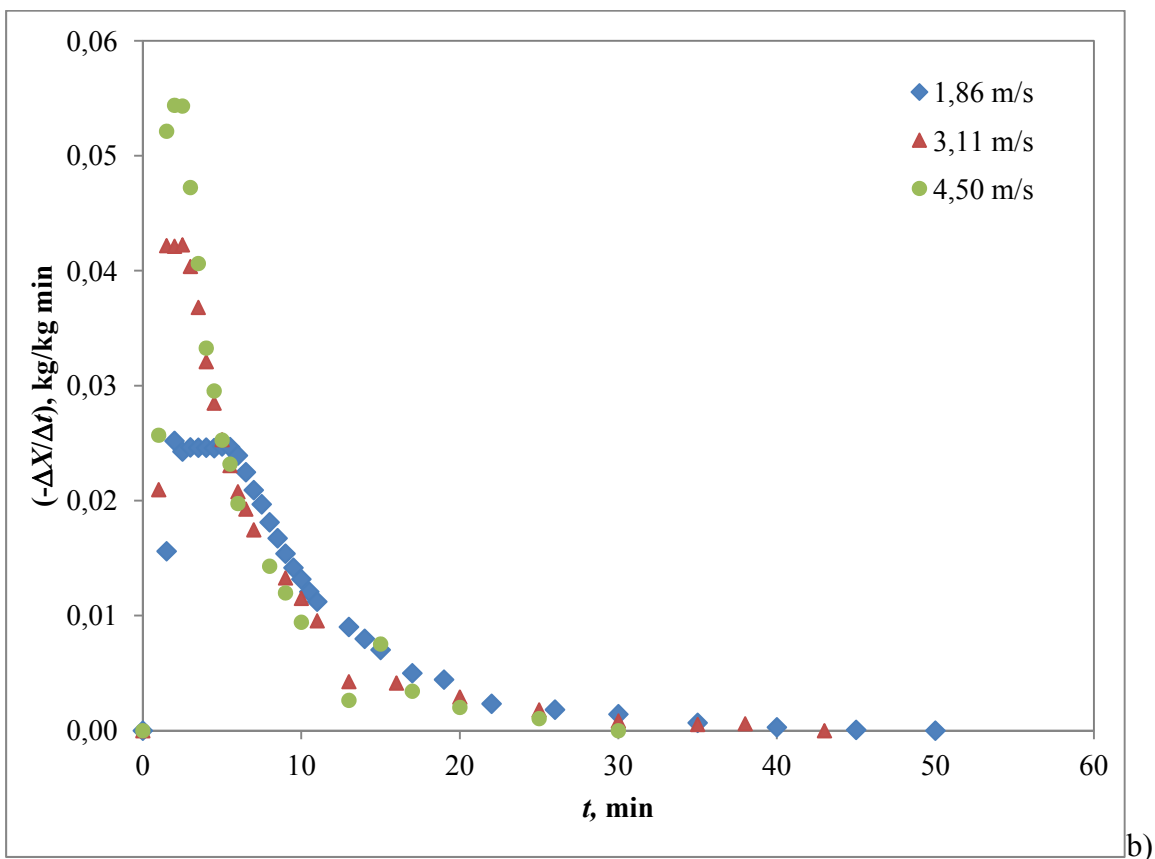
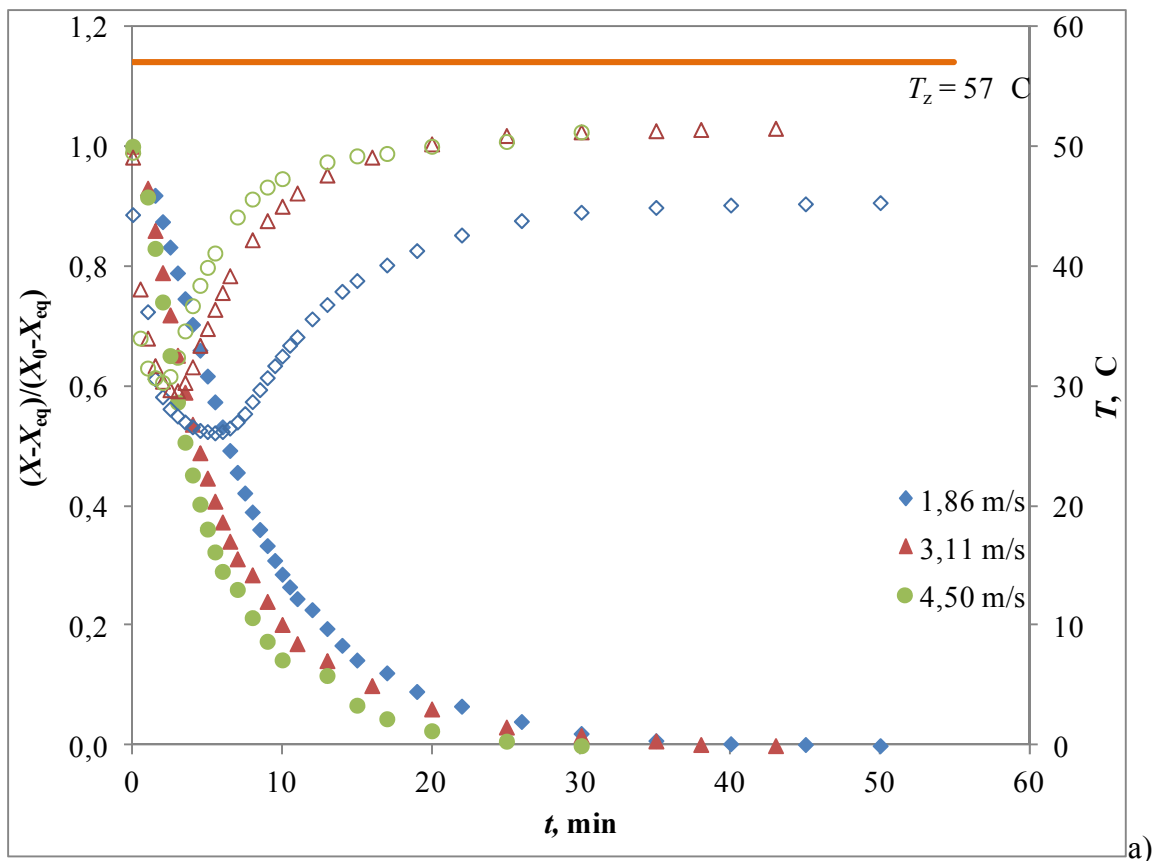
4.3. Kinetičke krivulje sušenja



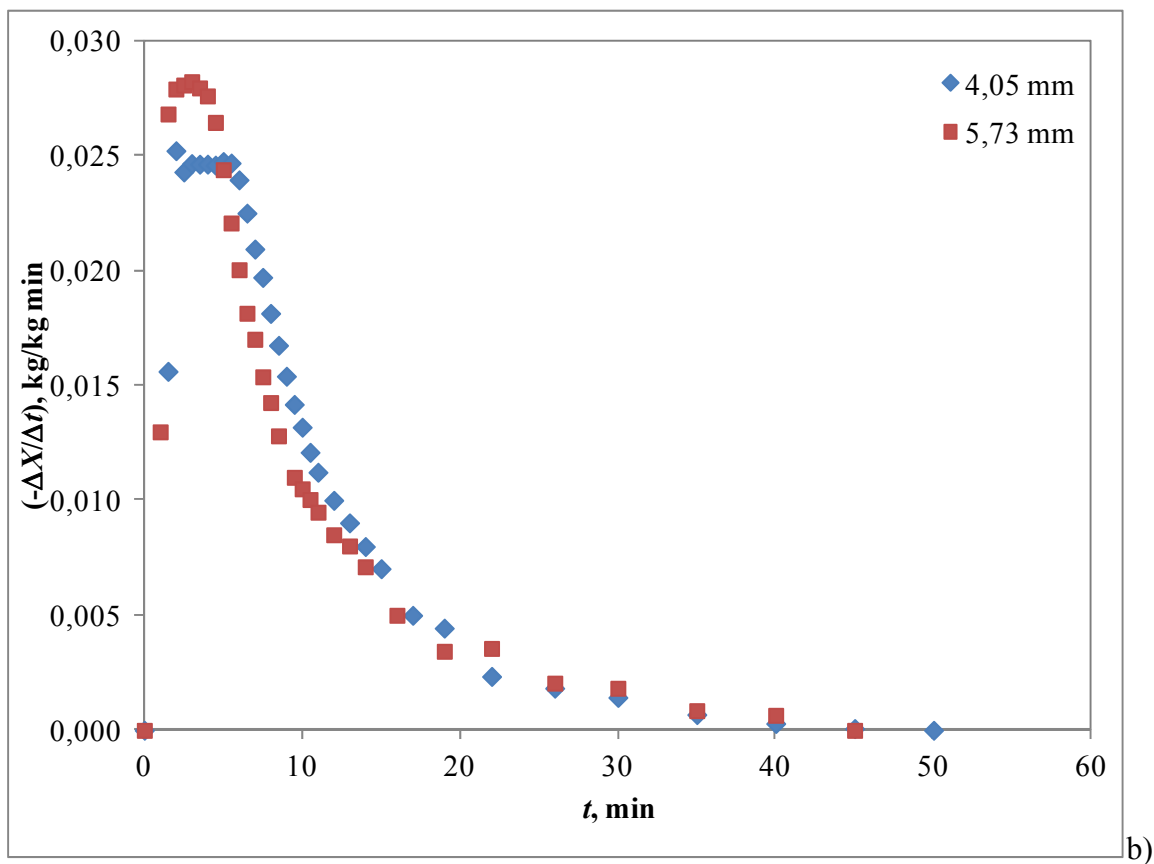
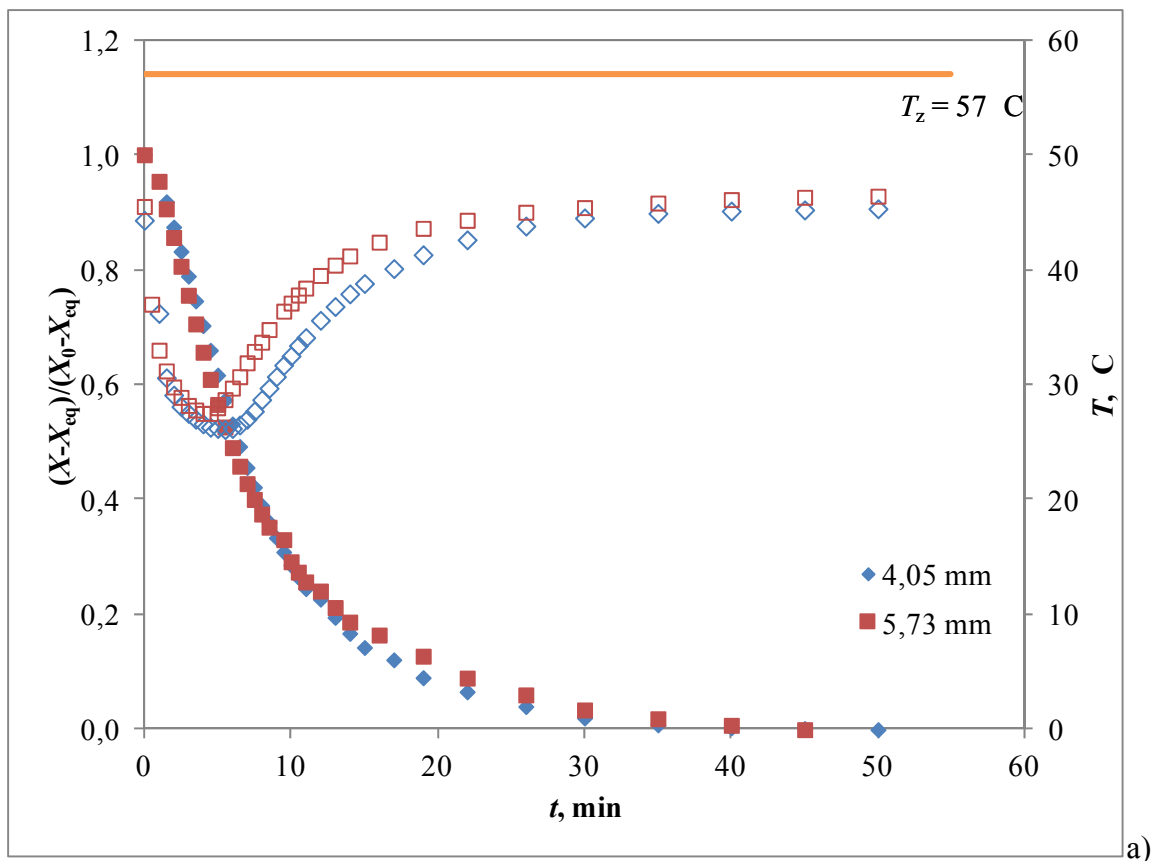
Slika 23. Utjecaj temperature na kinetiku sušenja (uzorak 1; $(H/D)=1,36$; $v = 3,13 \text{ m/s}$)



Slika 24. Utjecaj visine mirujućeg sloja čestica na kinetiku sušenja (uzorak 2; $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$; $v=3,13 \text{ m/s}$)

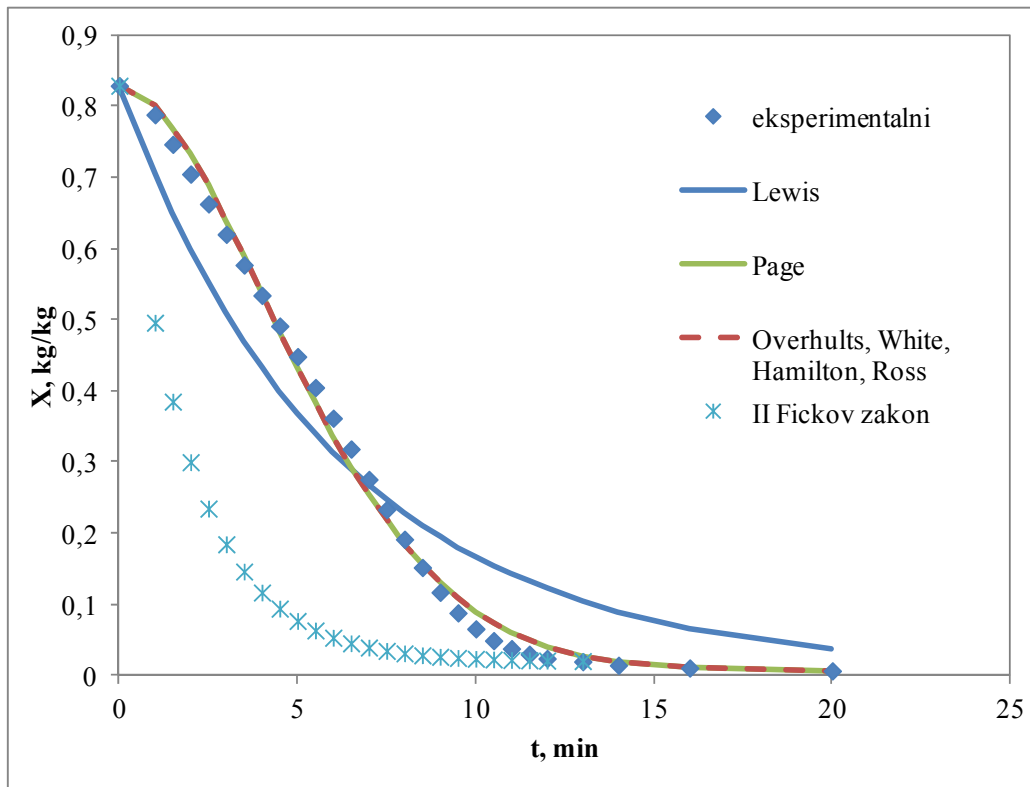


Slika 25. Utjecaj brzine strujanja zraka na kinetiku sušenja (uzorak 3; $d=4,05 \text{ mm}$; $T=57 \text{ }^\circ\text{C}$; $(H/D)=1,46$)

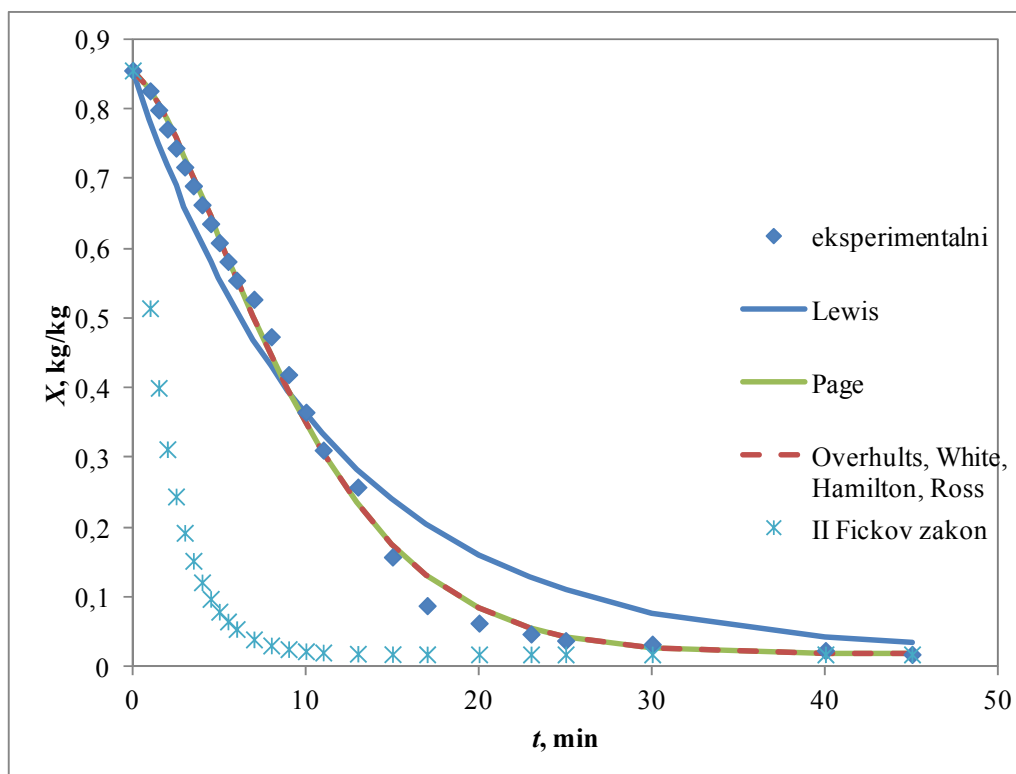


Slika 26. Utjecaj veličine čestica na kinetiku sušenja (uzorak 3; $T=57 \text{ °C}$; $(H/D)=1,46$; $v = 3,13 \text{ m/s}$)

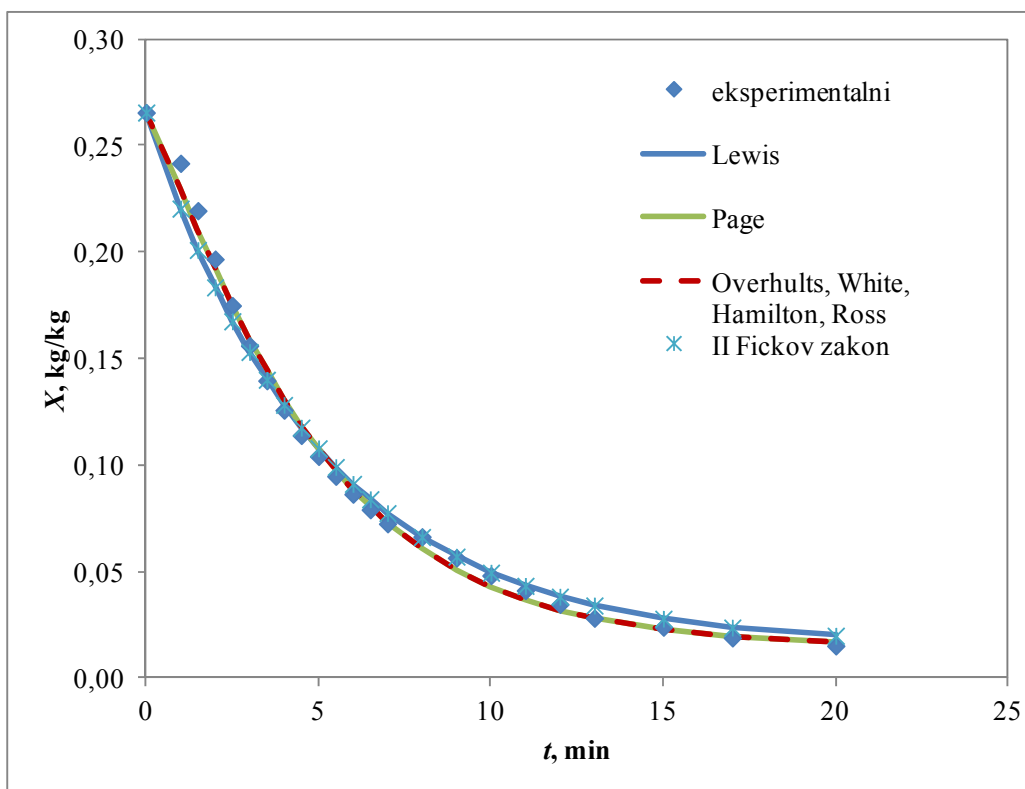
4.4. Matematičko modeliranje procesa sušenja



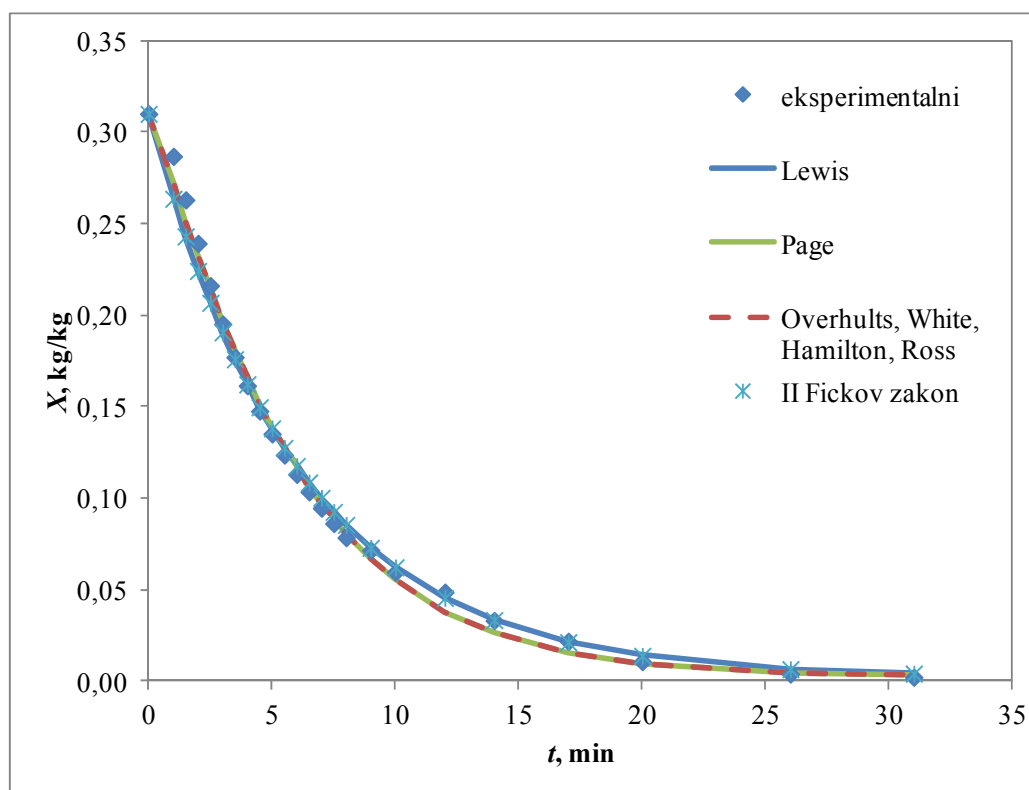
Slika 27. Aproksimacija eksperimentalnih podataka odabranim matematičkim modelima (uzorak 1; $(H/D)=1,36$; $T=65^{\circ}\text{C}$; $v=3,13 \text{ m/s}$)



Slika 28. Aproksimacija eksperimentalnih podataka odabranim matematičkim modelima (uzorak 2; $(H/D)=1,82$; $T=50^{\circ}\text{C}$; $v=3,13 \text{ m/s}$)



Slika 29. Aproksimacija eksperimentalnih podataka odabranim matematičkim modelima (uzorak 3; $d=4,05$ mm; $(H/D)=0,96$; $T=50^{\circ}\text{C}$; $\nu=3,13$ m/s)



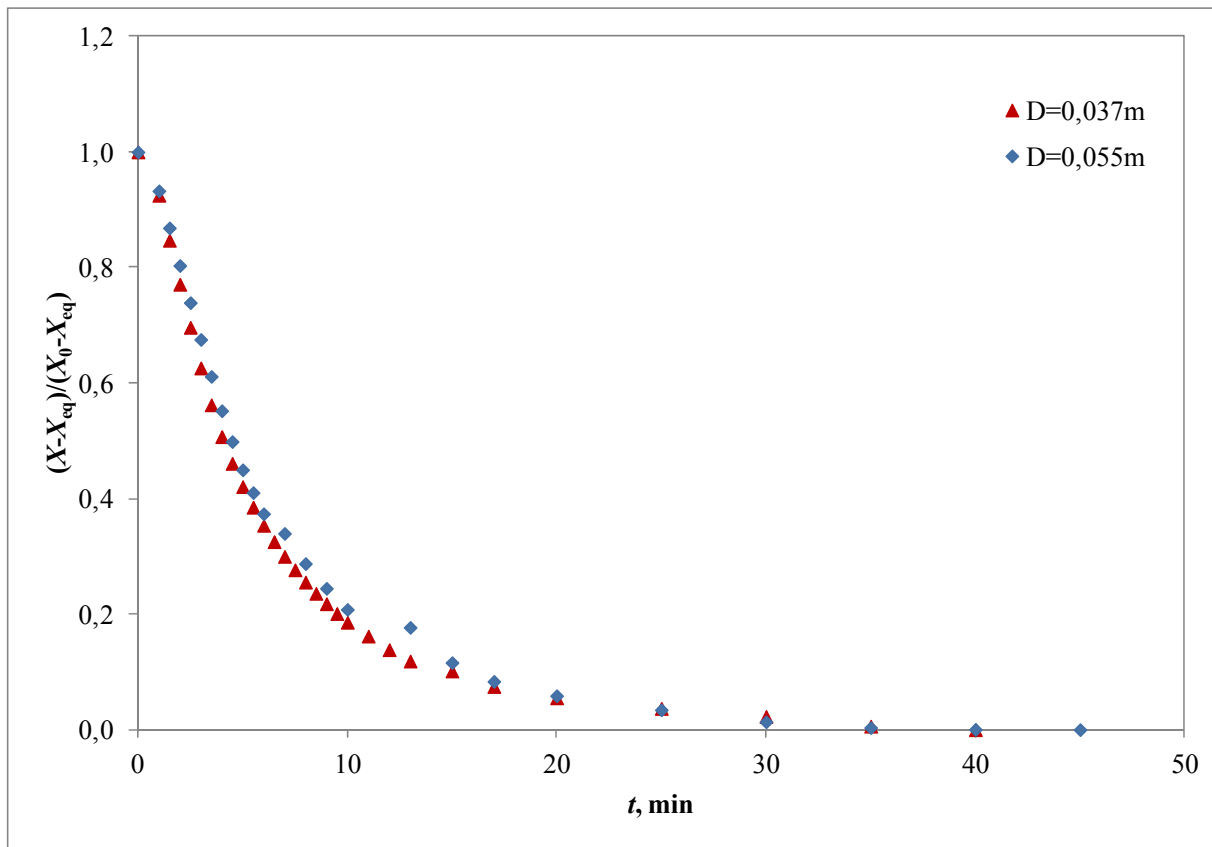
Slika 30. Aproksimacija eksperimentalnih podataka odabranim matematičkim modelima (uzorak 3; $d=5,375$ mm; $(H/D)=1,64$; $T=65^{\circ}\text{C}$; $\nu=3,13$ m/s)

Tablica 7. Parametri Pageovog i OWHR modela za uzorke 1, 2 i 3

D		(H/D)	v, m/s	T, °C	X ₀ , kg/kg	Y ₀ , kg/kg	X _{eq} , kg/kg	Page		OWHR	
								k	n	k	n
D = 0,055 m	Uzorak 1	0,91	3,13	49,4	1,0209	0,0051	0,0209	0,044	1,71	0,161	1,71
				50,0	0,7533	0,0046	0,0318	0,037	1,78	0,158	1,78
				56,5	1,0648	0,0048	0,0169	0,051	1,76	0,184	1,76
				57,0	0,7624	0,0037	0,0188	0,089	1,59	0,221	1,59
				65,5	0,7582	0,0043	0,0163	0,063	1,88	0,229	1,88
		1,50	50,1	0,7693	0,0059	0,0285	0,027	1,49	0,089	1,49	
		1,36	3,13	52,3	0,7616	0,0041	0,0206	0,026	1,77	0,128	1,77
				57,3	0,8389	0,0046	0,0102	0,028	1,78	0,135	1,78
				57,3	0,7709	0,0046	0,0175	0,044	1,53	0,130	1,53
	66,7	0,8286	0,0026	0,0069	0,036	1,81	0,158	1,81			
	1,82	3,13	52,2	0,8211	0,0030	0,0226	0,037	1,43	0,100	1,43	
	Uzorak 2	0,91	3,13	50,0	0,7592	0,0044	0,0245	0,053	1,66	0,171	1,66
				50,2	0,7375	0,0073	0,0253	0,058	1,63	0,175	1,63
				50,3	1,0982	0,0055	0,0163	0,052	1,59	0,155	1,59
				57,0	0,8467	0,0057	0,0214	0,051	1,69	0,173	1,69
				57,1	1,1824	0,0045	0,0121	0,061	1,62	0,178	1,62
		65,8	0,8597	0,0022	0,0075	0,071	1,72	0,214	1,72		
		1,36	3,13	51,2	0,7951	0,0032	0,0175	0,025	1,75	0,123	1,75
				56,9	0,8240	0,0028	0,0114	0,031	1,75	0,136	1,75
		64,9	0,8441	0,0047	0,0167	0,045	1,59	0,142	1,59		
	1,82	3,13	52,4	0,8549	0,0031	0,0184	0,032	1,46	0,095	1,46	
	Uzorak 3; d=4,050 mm	0,96	3,13	50,3	0,3081	0,0061	0,0122	0,134	1,10	0,161	1,10
				50,6	0,2656	0,0047	0,0152	0,155	1,15	0,199	1,15
				57,1	0,2800	0,0049	0,0095	0,240	0,98	0,233	0,98
				57,1	0,3112	0,0049	0,0095	0,165	1,08	0,187	1,08
				64,9	0,3273	0,0048	0,0093	0,179	1,02	0,187	1,02
			66,7	0,3048	0,0027	0,0068	0,173	1,22	0,238	1,22	
		2,5	56,7	0,3266	0,0077	0,0125	0,148	1,11	0,150	1,11	
		4,5	58,2	0,3094	0,0043	0,0086	0,201	1,10	0,233	1,10	
				64,9	0,3217	0,0032	0,0071	0,208	1,16	0,256	1,16
		1,46	3,13	51,3	0,3058	0,0052	0,0152	0,112	1,12	0,141	1,12
				57,3	0,2999	0,0077	0,0102	0,121	1,11	0,156	1,11
				59,1	0,3089	0,0043	0,0095	0,127	1,09	0,162	1,09
		65,6	0,3423	0,0027	0,0107	0,138	1,11	0,150	1,11		
		1,86	57,1	0,2961	0,0049	0,0098	0,055	1,35	0,117	1,35	
		4,5	57,2	0,3146	0,0049	0,0106	0,156	1,12	0,191	1,12	
64,9				0,3470	0,0040	0,0087	0,169	1,15	0,213	1,15	
50,4				0,2897	0,0088	0,0119	0,092	1,12	0,118	1,12	
1,64		3,13	52,2	0,3062	0,0047	0,0115	0,094	1,16	0,132	1,16	
	59,1		0,3617	0,0038	0,0099	0,097	1,18	0,139	1,18		
	65,5		0,3178	0,0033	0,0048	0,114	1,18	0,161	1,18		
	67,6		0,3855	0,0017	0,0059	0,123	1,08	0,144	1,08		
	50,5		0,2996	0,0044	0,0170	0,187	0,94	0,168	0,94		
Uzorak 3; d=5,375 mm	0,96	3,13	57,0	0,2756	0,0080	0,0116	0,155	1,06	0,173	1,06	
			57,4	0,2739	0,0051	0,0199	0,166	1,10	0,197	1,10	
			65,0	0,2949	0,0063	0,0080	0,181	1,00	0,184	1,00	
			66,4	0,3222	0,0025	0,0015	0,182	1,00	0,184	1,00	
			52,5	0,2912	0,0051	0,0163	0,154	0,99	0,151	0,99	
	1,46	3,13	58,5	0,2838	0,0042	0,0071	0,139	1,04	0,152	1,04	
			66,9	0,3332	0,0026	0,0056	0,143	1,07	0,164	1,07	
	2,11	57,0	0,2875	0,0048	0,0074	0,081	1,17	0,119	1,17		
	1,64	3,13	52,2	0,2845	0,0042	0,0099	0,115	1,05	0,127	1,05	
59,0			0,3348	0,0034	0,0069	0,123	1,04	0,132	1,04		
65,4			0,3394	0,0024	0,0038	0,115	1,04	0,125	1,04		
66,9			0,3100	0,0019	0,0023	0,133	1,11	0,165	1,11		

Nastavak Tablice 7.

D	(H/D)	v, m/s	T, °C	X ₀ , kg/kg	Y ₀ , kg/kg	X _{eq} , kg/kg	Page		OWHR							
							k	n	k	n						
D = 0,037 m	Uzorak 3; d=4,050 mm	3,13	57	0,3807	0,0068	0,0098	0,169	1,11	0,205	1,11						
							1,46	2,5	50	0,3403	0,0080	0,0176	0,124	1,09	0,151	1,09
									57	0,3381	0,0068	0,0102	0,104	1,26	0,167	1,26
									65	0,3458	0,0066	0,0075	0,172	1,15	0,217	1,15
							1,46	3,13	50	0,3403	0,0086	0,0176	0,125	1,09	0,151	1,09
									57	0,3547	0,0086	0,0127	0,142	1,09	0,165	1,09
									65	0,3523	0,0086	0,0114	0,151	1,09	0,199	1,09
							1,46	4,5	50	0,3158	0,0087	0,0183	0,148	0,93	0,127	0,93
									57	0,2700	0,0081	0,0126	0,183	0,98	0,176	0,98
									65	0,3060	0,0080	0,0091	0,179	0,93	0,146	0,93
							1,64	3,13	57	0,3588	0,0080	0,0104	0,114	1,14	0,149	1,14

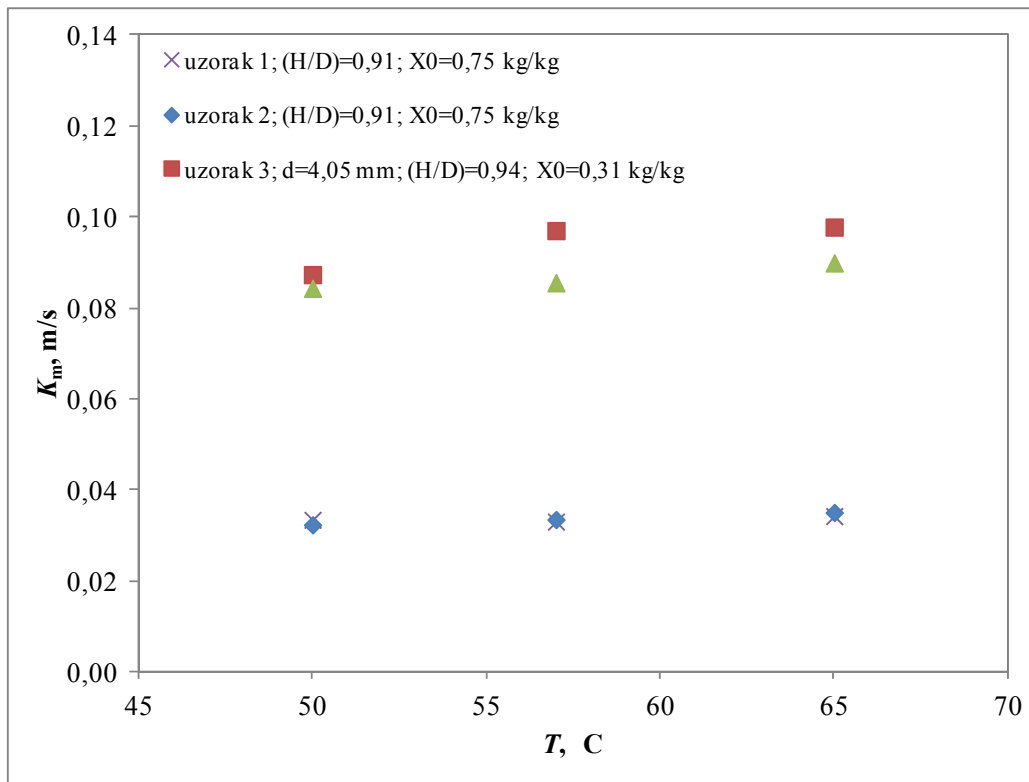


Slika 31. Usporedba krivulja sušenja uzorka 3 ((H/D)=1,36; T=57°C; v=3,13 m/s)

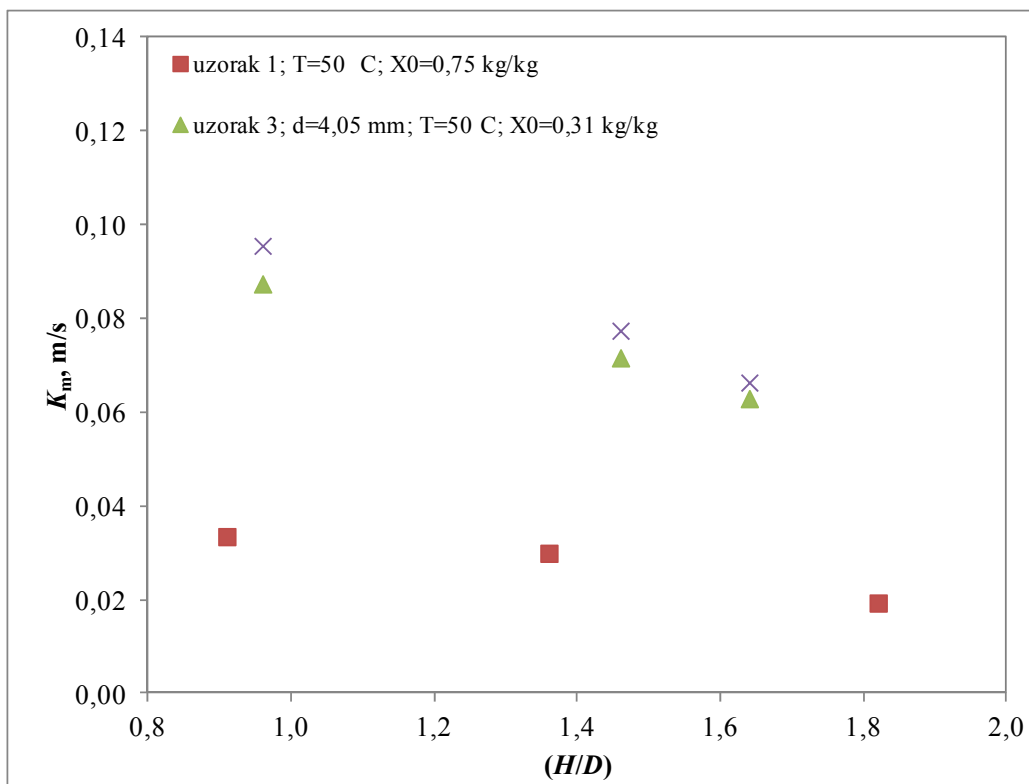
Tablica 8. Parametri Lewisovog modela i prijenosna svojstva za uzorak 3

D	uzorak	(H/D)	v, m/s	T, °C	X ₀ , kg/kg	Y ₀ , kg/kg	X _{eq} , kg/kg	Lewis	II Fickov zakon	D _{ef} · 10 ⁸ m ² /s	k _m · 10 ⁶ m/s
								K	Bi		
D = 0,055 m	Uzorak 3; d=4,050 mm	0,96	3,13	50,3	0,3081	0,0061	0,0122	0,159	0,08	4,62	1,78
				50,6	0,2656	0,0047	0,0152	0,199	0,08	5,43	2,23
				57,1	0,2800	0,0049	0,0095	0,233	0,09	5,92	2,62
				57,1	0,3112	0,0049	0,0095	0,186	0,08	5,14	2,09
				64,9	0,3273	0,0048	0,0093	0,187	0,08	5,17	2,10
				66,7	0,3048	0,0027	0,0068	0,242	0,08	6,72	2,73
		2,5	56,7	0,3266	0,0077	0,0125	0,148	0,08	3,82	1,60	
		4,5	58,2	0,3094	0,0043	0,0086	0,232	0,09	5,82	2,61	
		64,9	0,3217	0,0032	0,0071	0,257	0,08	7,62	2,89		
		1,46	3,13	51,3	0,3058	0,0052	0,0152	0,138	0,07	4,55	1,56
				57,3	0,2999	0,0077	0,0102	0,147	0,07	4,98	1,70
				59,1	0,3089	0,0043	0,0095	0,154	0,08	4,33	1,73
	65,6		0,3423	0,0027	0,0107	0,161	0,08	4,72	1,81		
	1,86		57,1	0,2961	0,0049	0,0098	0,111	0,04	7,01	1,24	
	4,5		57,2	0,3146	0,0049	0,0106	0,189	0,08	5,52	2,12	
	64,9	0,3470	0,0040	0,0087	0,212	0,09	5,58	2,38			
	1,64	3,13	50,4	0,2897	0,0088	0,0119	0,117	0,04	6,40	1,32	
			52,2	0,3062	0,0047	0,0115	0,129	0,05	5,87	1,45	
			59,1	0,3617	0,0038	0,0099	0,137	0,06	2,14	1,53	
			65,5	0,3178	0,0033	0,0048	0,159	0,08	4,63	1,79	
			67,6	0,3855	0,0017	0,0059	0,142	0,07	4,53	1,59	
			50,5	0,2996	0,0044	0,0170	0,169	0,08	8,06	2,52	
	0,96	3,13	57,0	0,2756	0,0080	0,0116	0,172	0,09	7,99	2,57	
			57,4	0,2739	0,0051	0,0199	0,197	0,09	8,45	2,94	
65,0			0,2949	0,0063	0,0080	0,184	0,09	7,93	2,74		
66,4			0,3222	0,0025	0,0015	0,184	0,09	7,83	2,74		
52,5			0,2912	0,0051	0,0163	0,151	0,08	7,65	2,25		
58,5			0,2838	0,0042	0,0071	0,150	0,08	7,58	2,25		
66,9	0,3332	0,0026	0,0056	0,163	0,08	7,78	2,43				
2,11	57,0	0,2875	0,0048	0,0074	0,116	0,08	6,54	1,72			
1,64	3,13	52,2	0,2845	0,0042	0,0099	0,126	0,07	6,94	1,88		
		59,0	0,3348	0,0034	0,0069	0,131	0,07	7,10	1,96		
		65,4	0,3394	0,0024	0,0038	0,124	0,07	6,91	1,85		
		66,9	0,3100	0,0019	0,0023	0,163	0,08	7,72	2,44		
		0,96	3,13	57	0,3807	0,0068	0,0098	0,207	0,06	8,05	2,32
		Uzorak 3; d=4,050 mm;	1,46	2,5	50	0,3403	0,0080	0,0176	0,149	0,09	4,00
57	0,3381				0,0068	0,0102	0,162	0,08	4,73	1,82	
65	0,3458				0,0066	0,0075	0,218	0,06	8,86	2,46	
3,13	50			0,3403	0,0086	0,0176	0,149	0,09	4,00	1,69	
	57			0,3547	0,0086	0,0127	0,165	0,10	3,64	1,85	
	65			0,3523	0,0086	0,0114	0,202	0,07	6,67	2,27	
4,5	50		0,3158	0,0087	0,0183	0,128	0,05	3,51	1,45		
	57		0,2700	0,0081	0,0126	0,177	0,08	3,07	1,99		
	65		0,3060	0,0080	0,0091	0,159	0,08	2,80	1,79		
1,64	3,13		57	0,3588	0,0080	0,0104	0,147	0,07	2,70	1,65	

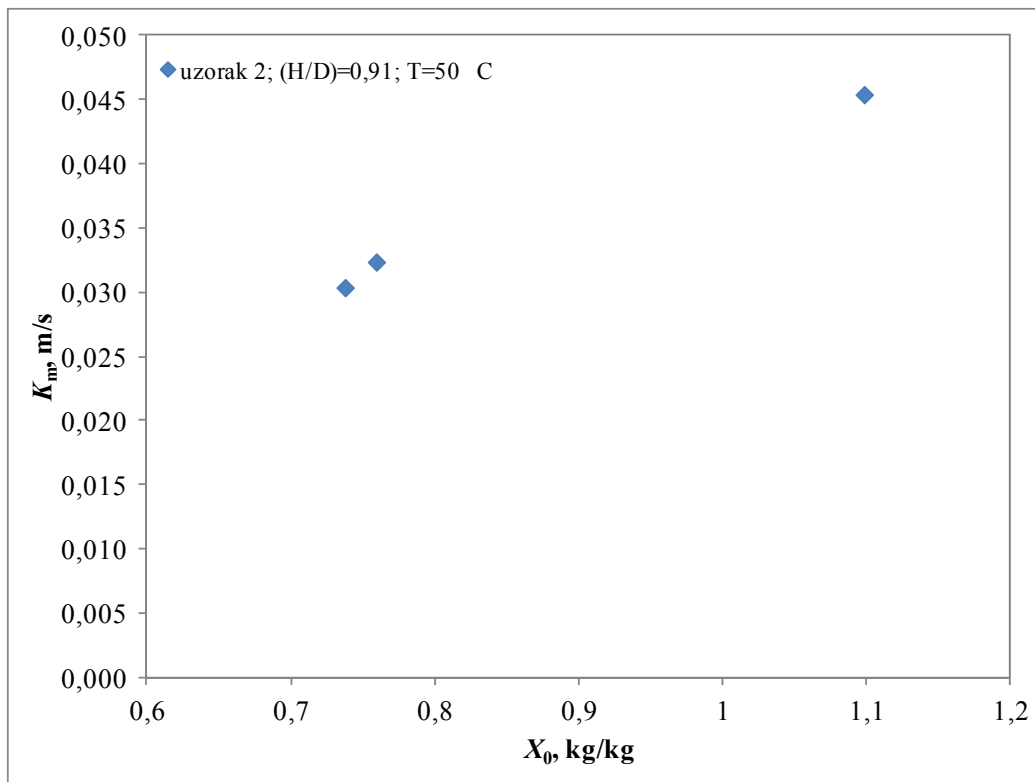
4.5. Procjena ukupnog koeficijenta prijenosa tvari



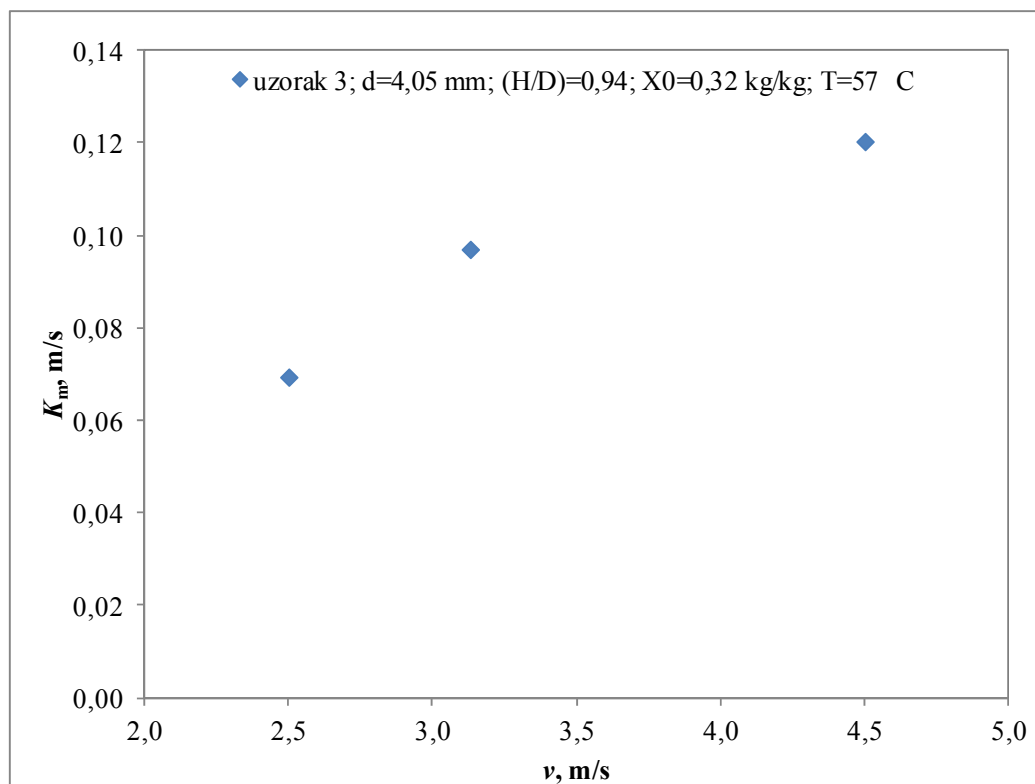
Slika 32. Utjecaj temperature na ukupni koeficijent prijenosa tvari



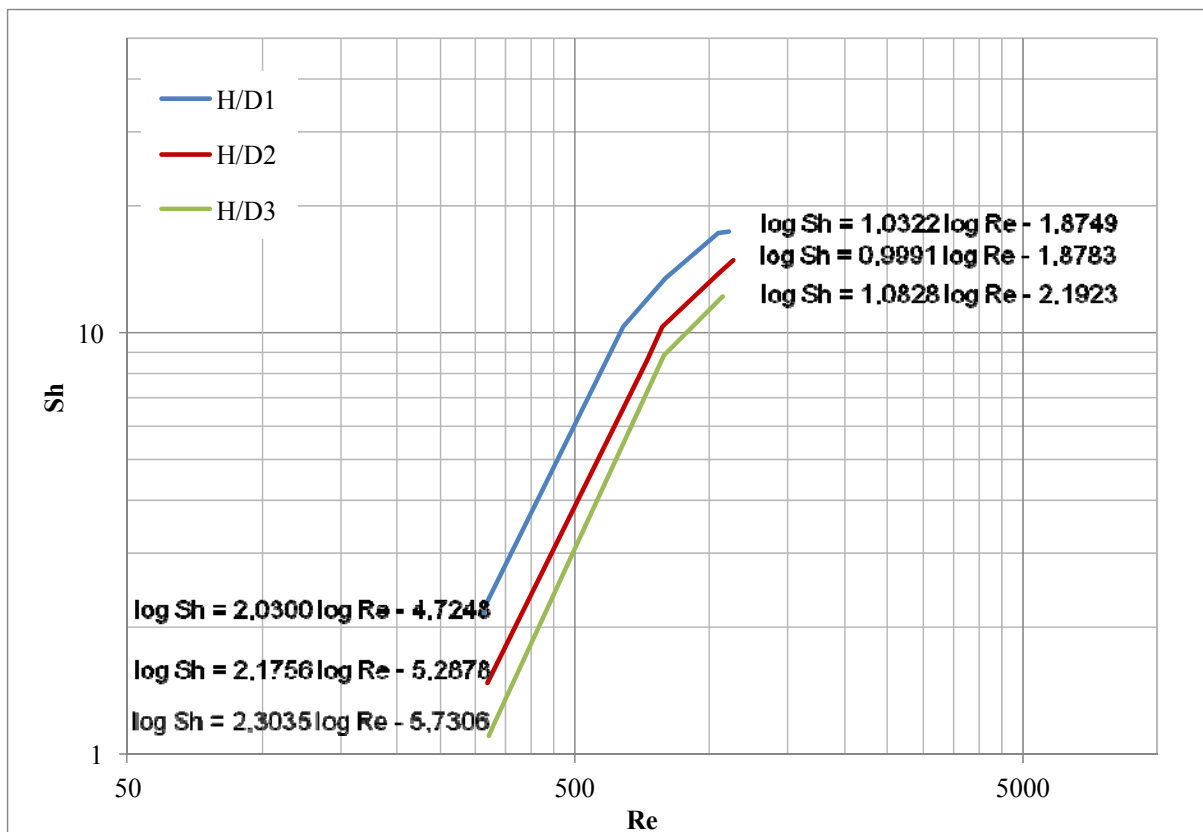
Slika 33. Utjecaj visine mirujućeg sloja čestica na ukupni koeficijent prijenosa tvari



Slika 34. Utjecaj početnog sadržaja vlage materijala na ukupni koeficijent prijenosa tvari

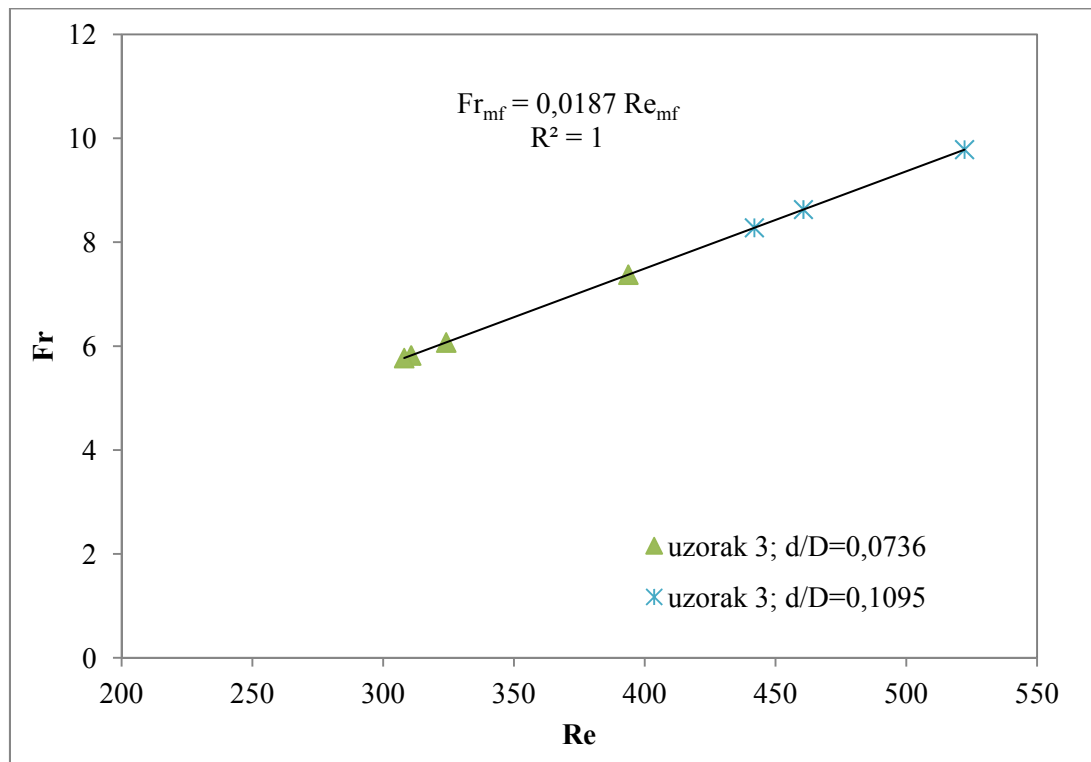


Slika 35. Utjecaj brzine strujanja zraka na ukupni koeficijent prijenosa tvari



Slika 36. Ovisnost $Sh = f(Re)$ za sušionik promjera 0,055 m

4.6. Prenošenje rezultata u veće mjerilo



Slika 37. Ovisnost Froudove o Reynoldsovoj značajci

5. RASPRAVA

Karakterizacija materijala

U svrhu definiranja sastava katalizatora snimljeni su rendgenski difraktogrami uzoraka, slika 15. Uzorci 1 i 2 imaju identični difraktogram a njihova je struktura mješovita (amorfno-kristalinična) te je nemoguće utvrditi o kojem se spoju radi. Karakteristični pikovi kristaliničnog uzorka 3 odgovaraju smjesi Al_2O_3 , NiO i CaCO_3 .

Morfologija čestica i kemijski sastav uzoraka i određen je SEM/EDS analizom. Dobiveni su rezultati prikazani na slikama 16. i 17. Uzorci 1 i 2 odgovaraju Al_2O_3 onečišćenom ugljikom i klorom u tragovima. Uzorak 3 je smjesa Al_2O_3 , NiO i CaCO_3 onečišćen klorom i natrijem u malim koncentracijama, čime je potvrđena XRD analiza. Na SEM fotografijama vanjske površine te presjeka uzoraka može se uočiti nepravilna vanjska površina svih uzoraka. Iz fotografija presjeka čestica vidi se da se uzorci sastoje od pora različitih veličina.

Kako bi se mogao predvidjeti mehanizam prijenosa vlage kroz unutrašnjost materijala tijekom sušenja, određena je raspodjela veličina pora (slika 19.). Promjeri pora u uzorcima odgovaraju promjerima za koje je karakterističan difuzijski tok, iako sva tri uzorka sadrže i mali udio pora većih od 10-7 m kroz koje se vlaga kreće kapilarnim tokom. U tablici 4. dani su rezultati analize adsorpcije i desorpcije dušika. BET površina, specifični volumen pora i srednji promjer pora uzoraka 1 i 2 su gotovo identični, a njihove su vrijednosti znatno veće od odgovarajućih vrijednosti dobivenih za uzorak 3. Uz pretpostavku da će se pore u potpunosti ispuniti vodom tijekom vlaženja, uzorak 3 će imati znatno manji početni sadržaj vlage od ostala dva uzorka.

Za sušenje u fluidiziranom sloju vrlo je bitno da se čestice ne troše, te da ne dolazi do njihovog loma. U tu je svrhu izmjerena tvrdoća čestica. Tvrdoća je izmjerena za više od 50 čestica svakog uzorka, a na slici 18. prikazane su srednje vrijednosti uz naznačenu standardnu devijaciju. Tvrdoća uzorka 3 znatno je veća od tvrdoće uzoraka 1 i 2, ali je i veće odstupanje od srednje vrijednosti.

Gustoća suhих i mokrih čestica određena je gravimetrijskom metodom. Čestice su vagane i pomičnim mjerilom određen im je promjer. Mjerenja su napravljena za po 10 čestica od svakog uzorka, a srednje su vrijednosti prikazane u tablici 3. S obzirom da je za fluidizaciju bitan hidrodinamički volumen čestica (volumen čestica s kojima fluid dolazi u kontakt) nije određena stvarna već prividna gustoća koja ne uzima u obzir poroznost čestica. Poroznost je

bilo moguće odrediti samo za uzorak 3 (50%). Poroznost uzoraka 1 i 2 izračunata na temelju gravimetrijske metode te podataka dobivenih iz raspodjele veličina pora nije davala realne rezultate. Poroznost veća od 90 % ukazuje da dolazi do višeslojne adsorpcije i dušika i vode na vanjskoj površini uzoraka. S obzirom na promjer čestica te razliku gustoća čestica i zraka, svi uzorci pripadaju D klasi prema Geldartu. U Geldartov dijagram ucrtane su vrijednosti suhих i mokrih uzoraka 1 i 2. Zbog veličine čestica uzorak 3 nije bilo moguće ucrtati (slika 20).

Za sušenje u fluidiziranom sloju potrebno je odrediti radno područje brzina strujanja zraka, ograničeno minimalnom brzinom fluidizacije najvećih mokrih čestica i brzinom odnošenja najmanjih suhих čestica. Minimalna brzina fluidizacije suhих i mokrih čestica određena je za sve uzorke pri tri visine mirujućeg sloja čestica. Pri različitim brzinama strujanja zraka (baždarni dijagram za prigušnu pločicu dan je prilogu ovog rada) mjereno je pada tlaka prazne kolone i kolone s čvrstim česticama. Razlika ta dva pada tlaka daje krivulju fluidizacije na kojoj je moguće odrediti minimalnu brzinu fluidizacije i brzinu odnošenja čestica. Minimalna brzina fluidizacije suhих i mokrih čestica određena je za sve uzorke, dok je zbog ograničenja aparature (maksimalni protok zraka puhala) bilo moguće odrediti brzinu odnošenja uzorka 1 i 2. Na slici 21. prikazani su dobiveni rezultati u oba sušionika. Može se uočiti da u sušioniku manjeg promjera do fluidizacije dolazi pri većim brzinama [15]. Literatura nudi velik broj korelacija za procjenu minimalne brzine fluidizacije. Korelacije ne uzimaju u obzir geometriju sušionika s obzirom da se brzina računa iz ovisnosti $Re = f(Ar)$. Brzinu odnošenja nije moguće predvidjeti jer u velikoj mjeri ovisi o režimu fluidizacije, koji je bitno različiti u kolonama različitih geometrijskih karakteristika. U tablici 5. dane su eksperimentalno određene i procijenjene vrijednosti minimalne brzine fluidizacije i brzine odnošenja. Kako za brzinu odnošenja ne postoji korelacija, kao gornja granica odabrana je brzina taloženja čvrstih čestica. Za suhe uzorke 1 i 2 može se za procjenu minimalne brzine fluidizacije primijeniti Wen&Yu, a za uzorak 3 Hilal-ova korelacija. Za mokre se uzorke eksperimentalno određene i procijenjene vrijednosti minimalne brzine fluidizacije ne slažu (osim za uzorak 1). Razlog tome može biti da se uzorci tijekom mjerenja pada tlaka djelomično osuše pa je minimalna brzina fluidizacije manja. Korelacija za procjenu brzine taloženja nije primjenljiva za uzorke istraživane u ovom radu.

Kako bi se potvrdio turbulentni režim fluidizacije, izračunate su donja i gornja granica pomoću najčešće korištenih literaturnih korelacija, tablica 6. Za sve uzorke odabrana je za

donju granicu turbulentnog režima Caieva a za gornju Peralesova korelacijska jednadžba. Granične brzine u skladu su s vizualnim uočavanjem turbulentnog režima.

Povećanjem omjera d/D raste minimalna brzina fluidizacije zbog većeg utjecaja stjenke. Isto tako i povećanjem omjera H/D raste minimalna brzina fluidizacije (slika 22.). Smanjenjem D veći dio čestica se nalazi uz samu stjenku što uzrokuje veći utjecaj stjenke. Porastom D utjecaj stjenke slabi i postaje zanemariv kako se d/D smanjuje.

Kinetika sušenja

Utjecaj temperature zraka

Na slici 23 prikazan je utjecaj temperature na promjenu sadržaja vlage materijala i temperaturu izlaznog zraka kod sušenja uzorka 2 pri brzini strujanja zraka 3,13, m/s i visini sloja mirujućih čestica od 1,36.. Porastom temperature raste brzina sušenja, slika 23 b, te se smanjuje vrijeme trajanja procesa. Pri višoj temperaturi relativna vlažnost zraka je manja pa je veća pokretačka sila procesa prijenosa vlage. Veća temperatura i manja relativna vlažnost zraka povećavaju brzine prijenosa topline i tvari, čime raste i brzina sušenja. Maksimalna brzina sušenja veća je pri višoj temperaturi, a vrijeme trajanja perioda konstantne brzine sušenja se smanjuje.

Utjecaj visine mirujućeg sloja čestica

Povećanjem visine sloja mirujućeg čestica raste masa čestica u sušioniku, a s time i masa vlage koja se tijekom sušenja mora ukloniti iz vlažnog materijala. Iako su čestice u stalnom gibanju i sa svih strana okružene zrakom za sušenje, zrak primi veću količinu vlage kada je u sušioniku veća masa vlažnog materijala, što smanjuje pokretačku silu za proces prijenosa tvari. To rezultira smanjenjem brzine sušenja i duljim vremenom trajanja procesa. Na slikama 24 a i 24 b prikazane su kinetičke krivulje sušenja čestica uzorka 2 pri 50 °C i brzini strujanja zraka 3,13, m/s. Uočavaju se tri karakteristična perioda sušenja (stabilizacija, period konstantne i padajuće brzine sušenja). Period konstantne brzine sušenja sve je kraći što je veća masa materijala prisutna u sušioniku.

Utjecaj hidrodinamičkih uvjeta

Na slikama 25 a i 25 b prikazan je utjecaj brzine strujanja zraka za uzorak 3 ($d=0,405$ cm), visine sloja mirujućih čestica 1,46 te temperaturu zraka od 57 °C. Veća brzina strujanja zraka rezultira povoljnijim hidrodinamičkim uvjetima koji su posljedica smanjenja otpora prijenosu količine gibanja, topline i tvari, što za posljedicu ima veću brzinu sušenja materijala i kraće vrijeme trajanja procesa. Kod najveće istraživane brzine strujanja zraka period konstantne brzine traje tek 1 minutu, bez obzira na približno jednaki početni sadržaj vlage materijala.

Utjecaj veličine čestica

Utjecaj veličine čestica istražen je na uzorku 3 sa dvije veličinske frakcije, sušene pri visini sloja čestica 1,46, temperaturi zraka od 57 °C i brzini strujanja zraka 3,13, m/s. Srednja veličina čestica ne razlikuje se u velikoj mjeri tako da su i krivulje sušenja bliske, slike 26 a i 26 b. S obzirom da je masa suhih čestica, za istu visinu sloja čestica bila jednaka, čestice manjeg promjera biti će prisutne u većem broju pa je i površina čestica koja je u kontaktu sa zrakom veća. Osim toga vlaga prisutna u unutrašnjosti materijala mora prijeći kraći put do površine isparavanja. Zbog toga će čestice manjeg promjera za kraće vrijeme doseći ravnotežni sadržaj vlage. Međutim smanjenjem promjera čestica mijenja se i omjer vrijednosti unutrašnjeg i vanjskog otpora prijenosu tvari i topline što za posljedicu može imati suprotan efekt. Tijekom perioda konstantne brzine sušenja, kada je materijal u potpunosti prekriven vlagom, a na brzinu sušenja utječu vanjski uvjeti, veća je brzina sušenja čestica većeg promjera. To se može objasniti većom apsolutnom vlažnošću zraka za sušenje tijekom sušenja čestica manjeg promjera. Naime, zrak nije bilo moguće kondicionirati prije ulaska u grijač, tako da postoje razlike u raspoloživoj pokretačkoj sili procesa prijenosa tvari pri istoj temperaturi sušenja. Međutim, tijekom perioda padajuće brzine sušenja kada na brzinu sušenja utječu svojstva materijala i put difuzije, odnosno promjer čestica brzina sušenja manjih čestica je veća.

Primjenljivost matematičkih modela

Za opis kinetike sušenja sferičnih čestica katalizatora odabrana su tri empirijska (Lewis, Page i OWHR) i jedan teoretski (II Fickov zakon) matematički model. Na slikama 27 do 30

prikazani su rezultati aproksimacije eksperimentalnih podataka promjene sadržaja vlage materijala tijekom sušenja, odabranim matematičkim modelima, za sve istraživane uzorke. Kinetičke krivulje sušenja uzoraka 1 i 2 mogu se opisati Pageovim i OWHR modelom uz visok stupanj korelacije ($>0,99$). Lewisov model i analitičko rješenje II Fickovog zakona nisu pogodni s obzirom na relativno dugo trajanje perioda konstantne brzine sušenja. Za opis kinetike sušenja obje veličinske frakcije uzorka 3 mogu se koristiti sva četiri modela. Period konstantne brzine sušenja vrlo je kratak ili krivulje brzine sušenja imaju samo maksimum, pa je promjena sadržaja vlage materijala s vremenom tijekom gotovo cijelog procesa eksponencijalna.

Utjecaj uvjeta provedbe procesa na parametre matematičkih modela

U tablici 7 dane su vrijednosti parametara Pageovog i OWHR modela za sve provedene eksperimente, dok su u tablici 8 dane vrijednosti konstante sušenja (Lewis) te Biotove značajke, i prijenosnih svojstava za uzorak 3. Vrijednosti parametra k u Pageovom i OWHR modelu rastu kako raste i brzina sušenja, odnosno rastu s porastom temperature i brzine strujanja zraka te smanjenjem početnog sadržaja vlage materijala, i opadaju s porastom visine mirujućeg sloja čestica, promjerom čestica te relativnom vlažnošću zraka. Parametar n ovisi o vrsti i geometrijskim karakteristikama materijala. Na slici 31 prikazan je utjecaj promjera sušionika na kinetiku sušenja. U sušioniku manjeg promjera brzina sušenja je veća zbog znatno manje mase materijala pri istom omjeru (H/D) koji se suši, iako su otpori prijenosu količine gibanja, topline i tvari veći zbog nepovoljnijih hidrodinamičkih uvjeta uzrokovanih utjecajem stjenke.

Procjena koeficijenta prijenosa tvari

Koeficijent prijenosa tvari bilo je moguće procijeniti samo za period konstantne brzine sušenja tijekom kojeg je površina materijala u potpunosti prekrivena vlagom. Tada je površina materijala na temperaturi mokrog termometra a zrak neposredno uz površinu isparavanja zasićen, pa je moguće definirati pokretačku silu procesa prijenosa tvari i topline. Koeficijent prijenosa tvari procijenjen je iz kinetičke jednadžbe, te je onda bilo moguće izračunati Sherwoodovu značajku. Na slikama 32 do 35 prikazan je utjecaj uvjeta provedbe procesa na vrijednost koeficijenta prijenosa tvari. Koeficijent prijenosa tvari raste s porastom temperature

i početnim sadržajem vlage te opada s porastom visine sloja čestica. Utjecaj hidrodinamičkih uvjeta na proces prijenosa tvari prikazan je ovisnošću $Sh = f(Re)$, slika 36. Porastom brzine strujanja zraka, odnosno Re značajke hidrodinamički uvjeti postaju povoljniji zbog već spomenutog opadanja vrijednosti otpora prijenosu količine gibanja, topline i tvari, što se vidi u porastu vrijednosti Sh značajke.

Prenošenje rezultata u veće mjerilo

U svrhu pronalaženja kriterija uvećanja sušionika s fluidiziranim slojem, mjerenja su provedena i u manjem sušioniku. Odabrana je manja veličinska frakcija uzorka 3. Istražen je utjecaj temperature, visine mirujućeg sloja čestica i brzine strujanja zraka. U većem je sušioniku broj eksperimenata bio znatno veći, s obzirom da je potrebno pronaći uvjete u kojima se osigurava isti rezultat, a to su kod sušenja kinetičke krivulje. Najveći problem bio je taj što se stanje okolišnog zraka znatno mijenjalo. Temperatura je bila približno jednaka (oko 21 °C), dok se apsolutna vlažnost zraka mijenjala od 0,0017 do 0,0088 kg/kg.

Prilikom uvećanja procesa sušenja u fluidiziranom sloju potrebno je definirati kriterij uvećanja minimalne brzine fluidizacije, s obzirom da ona ovisi o promjeru sušionika te parametre matematičkog modela kojim se aproksimira krivulja sušenja.

Kriterij uvećanja za minimalnu brzinu fluidizacije:

1. Za $300 < Re < 500$:
$$\frac{v_{mf,2}}{v_{mf,1}} = \frac{D_1}{D_2} = \frac{1}{R}$$
2. $Fr_{mf} = 0,0187 \cdot Re_{mf}$ (slika 37)

Vežano za kinetiku sušenja željeni rezultat je točno definirana kinetička krivulja sušenja. Usporedbom kinetičkih krivulja sušenja provedenih pri istim uvjetima sušenja izvedena je korelacijska jednadžba kojom se može predvidjeti kinetička krivulja sušenja u sušioniku većih dimenzija. Za izvođenje korelacijske jednadžbe odabran je Pageov model. Vrijednost parametra n jednaka je u oba istraživana sušionika. Kriterij uvećanja koji služi za procjenu parametra k , Pageovog modela dan je sljedećim izrazom:

3.
$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{v_{mf,2}}{v_{mf,1}} \cdot \frac{1}{R}$$

6. Zaključci

Provedena su ispitivanja utjecaja temperature, visine mirujućeg sloja čestica, brzine strujanja zraka i promjera čestica na kinetiku sušenja u fluidiziranom sloju.

- Korištena su dva sušionika različitog promjera. U sušioniku manjeg promjera do fluidizacije dolazi pri većim brzinama.
- Porastom temperature raste brzina sušenja i smanjuje se vrijeme trajanja procesa zbog većih pokretačkih sila procesa prijenosa tvari i topline.
- Povećanjem visine mirujućeg sloja čestica smanjuje se brzina sušenja jer se veća masa vode mora ukloniti iz materijala.
- Veća brzina strujanja zraka rezultira povoljnijim hidrodinamičkim uvjetima što rezultira većom brzinom sušenja i kraćim vremenom trajanja procesa.
- U sušioniku manjeg promjera ostvaruju se veće brzine sušenja jer je za isti H/D u sušioniku prisutna manja masa materijala.
- Kinetičke krivulje sušenja uzoraka s relativno dugim periodom konstantne brzine sušenja mogu se opisati Pageovim i OWHR modelom. Kinetičke krivulje sušenja vrlo kratkog perioda konstantne brzine sušenja mogu se aproksimirati svim odabranim matematičkim modelima.
- Uvjeti koji povećavaju brzinu sušenja rezultiraju višim vrijednostima parametara odabranih matematičkih modela. Parametar n ovisi o vrsti i geometrijskim karakteristikama materijala.
- Na temelju procijenjenih vrijednosti koeficijenta prijenosa tvari izvedene su korelacijske ovisnosti $Sh = f(Re)$ koje ovise o omjeru (H/D).
- Izvedeni su kriteriji uvećanja za minimalnu brzinu fluidizacije i kinetiku procesa sušenja na temelju odabranog matematičkog modela.

7. LITERATURA

1. *Scale-up of Dryers* (ed. L.R.Genskow), Marcel Dekker, Inc., New York, 1994.
2. J. V. Briongosa, J. Guardiolab, Newmethodology for scaling hydrodynamic data from a 2D-fluidized bed, *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 5151 – 5163.
3. Nhi T.Y. Dang, F. Gallucci, M. van Sint Annaland, An experimental investigation on the onset from bubbling to turbulent fluidization regime in micro-structured fluidized beds, *Powder Technology* 256 (2014) 166–174.
4. J.C. Schouten, M.L.M. van der Stappen, C.M. van den Bleek, Scale-up of chaotic fluidized bed hydrodynamics, *Chemical Engineering Science*, 51 (1996) 1991 – 2000.
5. Sander, A., *Toplinski separacijski procesi (interna skripta)*; Jedinične operacije u ekoinženjerstvu; I dio , Zagreb 2011.
6. M. Hraste, Mehaničko procesno inženjerstvo, HINUS, Zagreb 2003.
7. D. Geldart, Types of Gas Fluidization, *Powder Technology*, 7 (1973) 285–292.
8. A. Sander, *Sušenje*, Nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb.
9. S. Hovmand, Fluidized bed drying in *Handbook of Industrial Drying* (Ed. A.S. Mujumdar), Marcel Dekker, Inc., New York 1995.
10. *Handbook of fluidisation and fluid-particle systems* (Ed. Wen –Ching Yang), Marcel Dekker, Inc, New York, 2003.
11. S. S. Femenia, A. Garau, M.C. Rossello, Use of exponential, Page’s and diffusional models to simulate the drying kinetics of kiwi fruit, *Journal of Food Engineering* 66 (2005) 323–328.
12. A. Sander, Thin-layer drying of porous materials: Selection of the appropriate mathematical model and relationships between thin-layer models parameters, *Chemical Engineering and Processing*, 46 (2007) 1324–1331.
13. M.J. Perea-Flores, V. Garibay-Febles, J.J. Chanona-Pérez, G. Calderón-Domínguez, J.V. Méndez-Méndez, E. Palacios-González, G.F. Gutiérrez-López, *Mathematical modelling of castor oil seeds (Ricinus communis) drying kinetics in fluidized bed at high temperatures*, *Industrial Crops and Products*, 38 (2012) 64– 71

14. M. Zlokarnik, *Scale-up in Chemical Engineering*, (2nd Edition), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2006.
15. A. Rao, J.S. Curtis, B.C. Hancock, C. Wassgren, *The Effect of Column Diameter and Bed Height on Minimum Fluidization Velocity*, *AIChE Journal*, 56 (2010) 2304 – 2311.
16. A. Rađenović, J. Malina, G. Matijašić, Lj. Slokar, Lj. Kratofil Krehula, Površinska svojstva čađe obrađene anorganskim kiselinama, *Polimeri*, 34 (2013), 4-8.
17. Analytical Scanning Electron Microscope, Vega 3 SEM, Instructions for use, 2011 TESCAN a.s. Bruno, Czech Republic.
18. <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/3-3%20Povrsinske%20metode.pdf>

Sažetak

Antonia Giacobi, Andrija Hanžek, Dario Klarić

Uvećanje sušionika s fluidiziranim slojem

U ovom je radu istraživana kinetika sušenja katalizatora u fluidiziranom sloju. Mjerenja su provedena u laboratorijskom sušioniku pri različitim brzinama strujanja zraka, temperaturama te visinama sloja čvrstih čestica različitih veličinskih frakcija. Preliminarna istraživanja uključila su karakterizaciju sferičnih čestica katalizatora. Izmjerena je tvrdoća i gustoća čestica te raspodjela veličina pora. Morfologija čestica katalizatora definirana je SEM analizom dok je sastav utvrđen EDS analizom.

Rezultati su pokazali da temperatura, brzina strujanja zraka te visina sloja čvrstih čestica utječu na kinetiku sušenja. Veća brzina sušenja odgovara većim temperaturama i povoljnijim hidrodinamičkim uvjetima te manjoj visini sloja čvrstih čestica. Kinetika sušenja opisana je pomoću četiri matematička modela. Procijenjeni su koeficijenti prijenosa topline i tvari, te efektivni difuzijski koeficijent. Parametri modela i procijenjena prijenosna svojstva, korelirani su uvjetima provedbe procesa. Na temelju izvedenih korelacija može se procijeniti kinetička krivulja sušenja pri drugim uvjetima. Uz pretpostavku da u većem sušioniku prijenosna svojstva moraju biti jednaka kao i u manjem sušioniku rezultati su uspješno preneseni u veće mjerilo.

Ključne riječi: katalizator, kinetika sušenja, sušenje u fluidiziranom sloju, uvećanje procesa

Summary

Antonia Giacobi, Andrija Hanžek, Dario Klarić

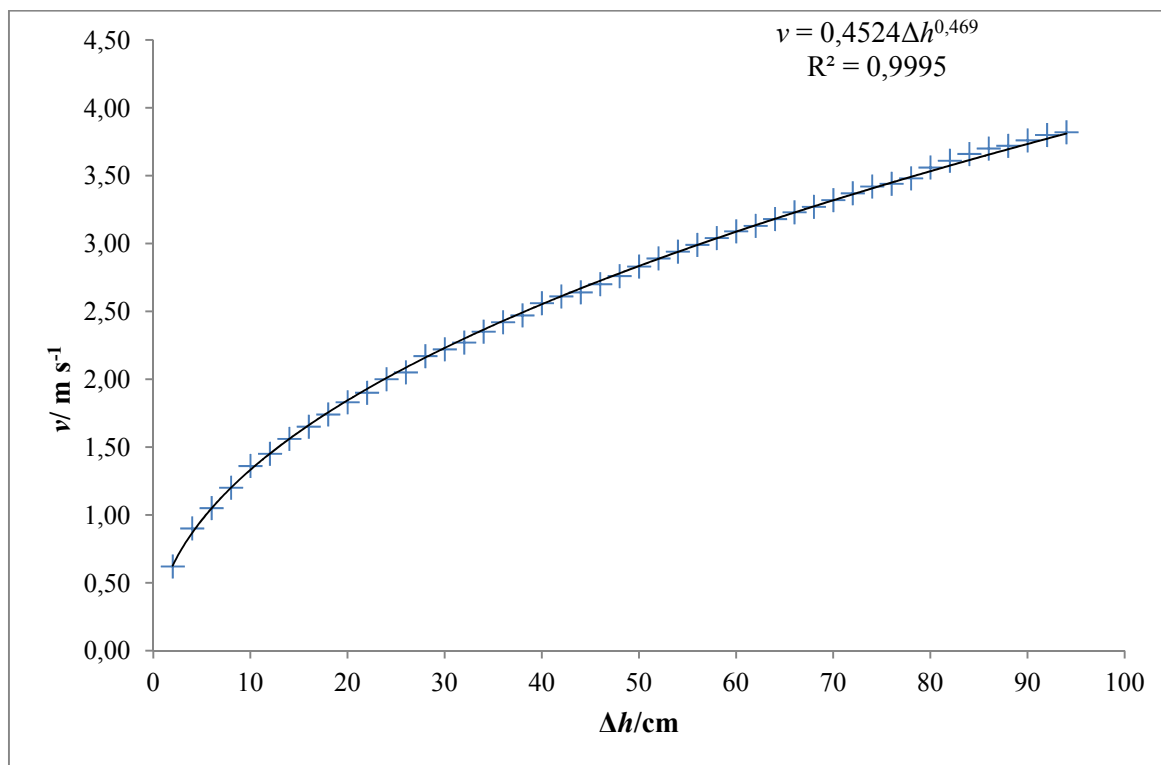
Scale-up of fluid bed dryer

Fluid bed drying kinetics of a catalyst has been investigated in this work. Experiments were carried out in a laboratory fluid bed dryer at different drying air velocities, temperatures and different bed heights of solid particles with different size fractions. Preliminary investigations included the characterization of spherical catalyst particles. Density, hardness and pore size distribution of particles were determined. The catalysts morphology was defined by SEM analysis whilst the catalysts composition has been determined by EDS analysis.

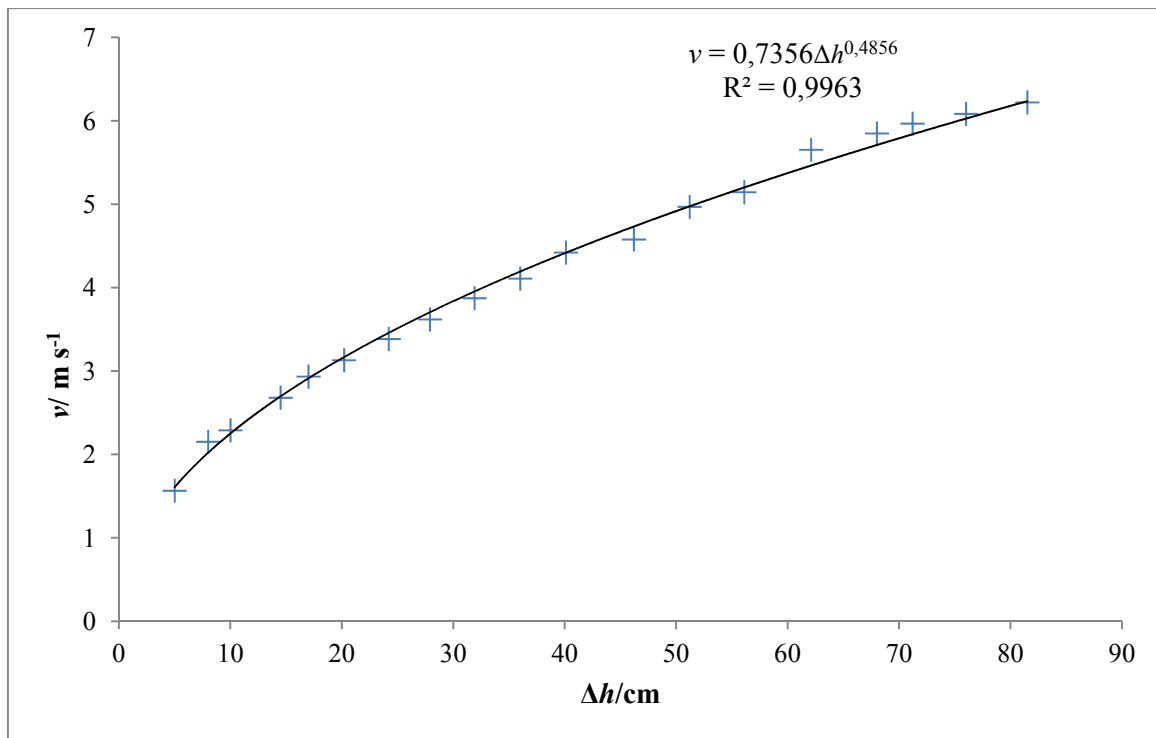
Obtained results show that drying air temperature, drying air velocity and bed height of solid particles influence the drying kinetics. Higher drying rates are obtained at higher temperatures, more adequate hydrodynamic conditions and lower bed height of solid particles. The drying kinetics was described by four mathematical models. Effective diffusion coefficient and also heat and mass transfer coefficients were estimated. Model parameters and estimated transport properties were correlated with the process conditions. On the basis of obtained correlations one can estimate the kinetic drying curve for different drying conditions. With the assumption that transport properties must remain the same in a larger dryer, the results were successfully scaled-up.

Key words: catalyst, drying kinetics, fluid bed dryer, scale-up

Prilog



Prilog 1. Baždarni dijagram prigušne pločice za veći sušionik



Prilog 2. Baždarni dijagram prigušne pločice za manji sušionik